

Synthese axial-chiraler Biarylsysteme
via
diastereoselektiver [3+2+1]-Benzanellierung

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER
RHEINISCHEN FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT BONN

vorgelegt von

Bernd Niethen

aus

Bonn

Bonn, 2003

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	1
B	Hintergrund und Zielsetzung	6
1	Übergangsmetall-Carbenkomplexe	6
2	Synthese von <i>Fischer</i> -Carbenkomplexen	8
3	Reaktivität von <i>Fischer</i> -Carbenkomplexen	11
3.1	Reaktionen unter Erhalt der Metall-Carben-Struktur	12
3.2	Photochemische Reaktionen von <i>Fischer</i> -Carbenkomplexen	14
3.3	Reaktionen unter direkter Beteiligung des Metallzentrums	15
3.3.1	Die [2+1]-Cycloaddition von <i>Fischer</i> -Carbenkomplexen mit Alkenen	16
3.3.2	Die [3+2+1]-Benzanellierung	17
4.	Haptotrope Wanderung des Tricarbonylchrom(0)-Fragmentes entlang der Ebene des Arengerüsts.	26
5.	Axial chirale Verbindungen in der organischen Chemie	27
5.1	Die [3+2+1]-Benzanellierung in der Synthese axial chiraler Biaryle	31
6.	Ziele der Arbeit	33
C	Spezieller Teil	36
	Vorbemerkungen	36
Kapitel 1	Synthese der optisch aktiven Alkoxy-carbenkomplexe	36
1.1	Auswahlkriterien für die eingesetzten Pentacarbonylchromcarbenkomplexe	36
1.1.1	Vorbemerkungen	36
1.2	Synthese der optisch aktiven Alkoxy-carbenkomplexe	37
1.2.1	Vorbemerkungen	37
1.2.2	Präparative Ergebnisse	38
1.2.3	Spektroskopie	40
1.2.3.1	IR-Spektroskopie	40
1.2.3.2	¹ H-NMR-Spektroskopie	41
1.2.3.3	¹³ C-NMR-Spektroskopie	42
1.2.3.4	Massenspektrometrie	44
1.2.4	Diskussion	44
1.2.5	Variation des Acetoxyrestes	44
1.2.6	Pentacarbonyl[(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-(-)-menthyloxy(3-thiophenylmethyliden)]chrom(0) 12	46
1.2.6.1	Präparative Ergebnisse	46
1.2.6.2	Spektroskopie	47
1.2.6.3	Diskussion	48
1.2.7	Darstellung der Komplexe (1 <i>R</i>)- 14 bzw. (1 <i>S</i>)- 15 Pentacarbonyl-	49

	[(1 <i>R</i>)-1-phenyl-1-ethyloxy-(2-methyl-2-propenyliden)]chrom(0) und Pentacar-bonyl-[(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-(-)-menthyloxy-(2-methyl-2- propenyliden)]chrom(0) 16.	
	1.2.7.1 Spektroskopie	49
Kapitel 2	Darstellung der Alkine	51
	2.1 Auswahl der Alkine	51
	2.2 Beschreibung der durchgeführten Arbeiten	53
	2.2.1 Darstellung der Alkine	53
	2.2.1.1 Vorbemerkungen	53
	2.2.1.2 Alternative Darstellungsmethoden	54
	2.2.2 Präparative Ergebnisse	55
	2.2.2.1 Synthesestrategie zur Darstellung von 1-Ethynyl-2-methoxybenzen 17	55
	2.2.2.1.1 Darstellung von 1-Acetyl-2-methoxybenzen 29	55
	2.2.2.1.2 Vorbemerkungen zur Synthese	55
	2.2.2.1.3 Präparative Ergebnisse	55
	2.2.2.2 Darstellung von 1-(1-Chlorvinyl)-2-methoxybenzen 31	56
	2.2.2.2.1 Bemerkungen	56
	2.2.2.3 Darstellung von 1-Ethynyl-2-methoxybenzen 17	57
	2.2.2.3.1 Bemerkungen	57
	2.2.2.4 Darstellung von 1-Ethynyl-2-methoxybenzen 17 über die <i>Corey-Fuchs</i> - Route	58
	2.2.2.4.1 Vorbemerkungen	58
	2.2.2.4.2 Darstellung von 2-(2-Methoxyphenyl)-1,1-dibromethen 32	58
	2.2.2.4.2.1 Vorbemerkungen	58
	2.2.2.4.2.2 Präparative Ergebnisse	59
	2.2.2.4.2.3 Bemerkungen	59
	2.2.2.4.3. Synthese von 1-Ethynyl-2-methoxybenzol 17	60
	2.2.2.4.3.1 Vorbemerkungen	60
	2.2.2.4.3.2 Präparative Ergebnisse	60
	2.2.2.4.3.3 Bemerkungen	61
	2.2.2.4.4 Diskussion	61
	2.2.2.5 Darstellung von 1-Ethynyl-naphthalen 18	61
	2.2.2.5.1 Präparative Ergebnisse	61
	2.2.2.5.2 Bemerkungen	62
	2.2.2.6 Darstellung von 1-Ethynyl-2-methoxynaphthalen 21	62
	2.2.2.6.1 Präparative Ergebnisse	62
	2.2.2.7 Syntheserouten zur Darstellung ortho-, ortho'-disubstituierter Phenylacetylene und deren Derivate	63
	2.2.2.7.1 Vorbemerkungen	63
	2.2.2.7.2 Syntheseroute zum 1-Ethynyl-2-methoxy-6-methylbenzol 19	63
	2.2.2.7.2.1 Vorbemerkungen	63

2.2.2.7.2.2	Darstellung von 2-Methoxy-6-methylbenzaldehyd 37	64
2.2.2.7.2.2.1	Vorbemerkungen	64
2.2.2.7.2.2.2	Präparative Ergebnisse	65
2.2.2.7.2.2.3	Diskussion	65
2.2.2.7.2.3	Darstellung von 2-(2-Methoxy-6-methylphenyl)-1,1-dibromethen 38	66
2.2.2.7.2.3.1	Präparative Ergebnisse	66
2.2.2.7.2.4	Darstellung von 1-Ethynyl-2-methoxy-6-methylbenzol 19	66
2.2.2.7.2.4.1	Präparative Ergebnisse	66
2.2.2.7.2.4.2	Bemerkungen	67
2.2.2.8	Syntheserouten zur Einführung beliebiger ortho-ständiger Substituenten	67
2.2.2.8.1	Vorbemerkungen	67
2.2.2.8.2	Durchgeführte Arbeiten	67
2.2.2.8.2.1	Syntheseroute über die Bildung eines Arylanions	67
2.2.2.8.2.1.1	Vorbemerkungen	67
2.2.2.8.3	Synthese über eine Acetalzwischenstufe	69
2.2.2.8.3.1	Vorbemerkungen	69
2.2.2.8.3.2	Durchgeführte Arbeiten	69
2.2.2.8.3.2.1	Darstellung des Methyl- sowie des Ethylacetals 40a,40b	69
2.2.2.8.3.2.1.1	Vorbemerkungen	69
2.2.2.8.3.2.1.2	Präparative Ergebnisse	70
2.2.2.8.3.2.1.3	Diskussion	71
2.2.2.8.3.2.2	Versuchte Darstellung des substituierten Ketals	71
2.2.2.8.3.2.2.1	Präparative Ergebnisse	71
2.2.2.8.3.2.3	Diskussion	72
2.2.2.8.4	Synthese nach Schützung der Alkinfunktionalität	73
2.2.2.8.4.1	Vorbemerkungen	73
2.2.2.8.4.2	Durchgeführte Arbeiten	73
2.2.2.8.4.2.1	Vorbemerkungen	73
2.2.2.8.4.2.2	Darstellung des 2-(2,6-Dichlorphenyl)-1,1-dibromethen 46	73
2.2.2.8.4.2.2.1	Präparative Ergebnisse	73
2.2.2.8.4.2.3	Darstellung von 2,6-Dichlor-1-ethinylbenzen 47	74
2.2.2.8.4.2.3.1	Präparative Ergebnisse	74
2.2.2.8.4.2.4	Darstellung von 1-(2-Trimethylsilylethynyl)-2,6-dichlorbenzen 43	75
2.2.2.8.4.2.4.1	Präparative Ergebnisse	75
2.2.2.8.4.2.3	Durchführung der entwickelten Synthese von unterschiedlich <i>ortho</i> , <i>ortho'</i> -disubstituierten Phenylacetylen	76
2.2.2.8.4.2.3.1	Präparative Ergebnisse	76
2.2.2.8.4.2.4	Diskussion	77
2.2.2.8.5	Alternative Routen zur Darstellung unsymmetrischer <i>ortho</i> -, <i>ortho'</i> -disubstituierten Phenylacetylene	77

2.2.2.8.6	Aufbau des Substitutionsmusters des Arylsubstituenten	79
2.2.2.8.6.1	Änderung des Substitutionsmusters über die Oxazolinroute	79
2.2.2.8.6.2	Änderung des Substitutionsmusters über die Iminroute	81
2.2.2.8.7	Durchgeführte Arbeiten	82
2.2.2.8.7.1	Vorbemerkungen	82
2.2.2.8.7.2	Synthese der Aldehyde	83
2.2.2.8.7.3	Synthese der Imine 49 und 50	84
2.2.2.8.7.3.1	Vorbemerkungen	84
2.2.2.8.7.3.2	Präparative Ergebnisse	84
2.2.2.8.7.4	Nukleophile Substitution an der <i>ortho</i> -Position der Benzalimine 49 und 50	85
2.2.2.8.7.4.1	Vorbemerkungen	85
2.2.2.8.7.4.2	Darstellung von 6- <i>n</i> -Butyl-2-methoxybenzaldehyd 54 und 2- <i>n</i> -Butyl-6-methylbenzaldehyd 53	85
2.2.2.8.7.4.2.1	Präparative Ergebnisse	85
2.2.2.8.7.4.3	Darstellung von 6-Phenyl-2-methoxybenzaldehyd 58 und 2-Phenyl-6-methylbenzaldehyd 57	86
2.2.2.8.7.4.4	Diskussion	86
2.2.2.8.7.5	Darstellung der Alkine 20, 23 und 24	88
2.2.2.8.7.5.1	Präparative Ergebnisse	88
2.2.2.8.7.5.2	Diskussion	89
2.2.2.9	Alkine mit bissubstituierter Alkinfunktion	89
2.2.2.9.1	Synthese der bissubstituierten Alkine 25 und 26	90
2.2.2.9.1.1	Vorbemerkungen	90
2.2.2.9.1.2	Präparative Ergebnisse	91
2.2.2.9.2	Versuchte Synthese der Propinderivate	93
2.2.2.9.2.1	Präparative Ergebnisse	94
2.2.2.9.2.2	Vorbemerkungen	94
2.2.2.9.3	Diskussion	95
2.2.2.10	Alkine mit sp^3 -hybridisierten Substituenten	96
2.2.2.10.1	Vorbemerkungen	96
2.2.2.10.2	Darstellung von 9-Ethynylfluoren-9-ol 28	96
2.2.2.10.2.1	Präparative Ergebnisse	96
Kapitel 3	[3+2+1]-Benzanellierung im Aufbau axial-chiraler Biaryle	98
3.1	Vorbemerkungen	98
3.1.1	Axiale Chiralität	99
3.1.2	Planare Chiralität	101
3.2	Durchgeführte Arbeiten	102
3.2.1	Vorbemerkungen	102
3.2.2	Durchführung der Anellierungen	104
3.2.2.1	Vorbemerkungen	104

3.2.2.2	IR-Spektroskopie	104
3.2.2.3	Diskussion des Lösungsmittels	105
3.2.2.4	Diskussion der Schutzgruppen	107
3.2.2.4.1	Vorbemerkungen und präparative Ergebnisse	107
3.2.2.4.2	Reaktionsdurchführung	108
3.2.2.4.3	<i>in situ</i> -Schützungen	109
3.2.2.4.4	Nachträgliches Schützen unter Verwendung einer besseren Abgangsgruppe	111
3.2.2.4.5	Diskussion	113
3.2.3	[3+2+1]-Benzanellierungen mit 1-Ethinylnaphthylderivaten	114
3.2.3.1	Vorbemerkungen	114
3.2.3.2	Präparative Ergebnisse	115
3.2.3.3	Röntgenstrukturanalyse von Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-2-(1'-naphthyl)-4-methoxy-1- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxynaphthalen]chrom(0) 67	115
3.2.3.4	Spektroskopie	117
3.2.3.5	NMR-Temperaturexperimente	117
3.2.3.6	Diskussion	118
3.2.4	[3+2+1]-Benzanellierung von Benzyliden(alkoxy)chromcarbenkomplexen mit Naphthylacetylenderivaten	118
3.2.4.1	Vorbemerkungen	118
3.2.4.2	Präparative Ergebnisse	119
3.2.4.3	Diskussion	122
3.2.5	[3+2+1]-Benzanellierung von Isopropenyliden(alkoxy)chromcarbenkomplexen mit Naphthylacetylenderivaten	122
3.2.5.1	Vorbemerkungen	122
3.2.5.2	Präparative Ergebnisse	124
3.2.5.3	Diskussion	126
3.2.6	Diastereoselektive [3+2+1]-Benzanellierungen mit Phenylacetylenderivaten	126
3.2.6.1	Vorbemerkungen	126
3.2.6.2	[3+2+1]-Benzanellierung von Benzyliden(alkoxy)chromcarbenkomplexen mit Phenylacetylenderivaten	127
3.2.6.2.1	Vorbemerkungen	127
3.2.6.2.2	Präparative Ergebnisse	128
3.2.6.2.3	Diskussion	133
3.2.6.3	[3+2+1]-Benzanellierung von Isopropenyliden(alkoxy)chromcarbenkomplexen mit Phenylacetylenderivaten	134

	3.2.6.3.1	Vorbemerkungen	134
	3.2.6.3.2	Präparative Ergebnisse	135
	3.2.6.3.3	Diskussion	137
	3.2.7	[3+2+1]-Benzanellierung von Pentacarbonyl[(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-(-)-menthyloxy-(3-thiophenylmethyliden]chrom(0) 12 mit 24	138
	3.2.7.1	Vorbemerkungen	138
	3.2.7.2	Präparative Ergebnisse	138
	3.2.8	[3+2+1]-Benzanellierung von Pentacarbonyl[(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-(-)-menthyloxy-benzyliden]chrom(0) 1 mit 28	139
	3.2.8.1	Vorbemerkungen	139
	3.2.8.2	Präparative Ergebnisse	139
	3.2.9	Diskussion	140
	3.2.10	Darstellung der Chinone 68 und 91-92	141
	3.2.10.1	Vorbemerkungen	141
	3.2.10.2	Präparative Ergebnisse	142
	3.2.10.3	Spektroskopie	143
	3.2.11	Spektroskopische Untersuchung von 2-[1-2-Methoxynaphthyl]-1,4-naphthochinon 93	144
	3.2.11.1	Röntgenstrukturanalyse von 93	146
Kapitel 4	Chinone in der Katalyse		147
	4.1	Pd-katalysierte Oxidationen	147
	4.1.1	Vorbemerkungen	147
	4.1.2	Pd-vermittelte Oxidationen von 1,3-Cyclohexadien	148
	4.1.3	Stereoselektive Palladium-katalysierte Oxidation	149
	4.1.4	Regeneration der Pd(II)-Spezies	150
	4.1.5	Das „Triple“-katalytische System	152
	4.1.6	Enantioselektive Induktion der Palladium-katalysierten Oxidation von Olefinen und 1,3-Dienen	154
	4.1.7	Eigene Arbeiten	156
	4.1.8	„Triple“-katalytische Oxidation mit Naphthochinon als Mediator	157
	4.1.8.1	Vorbemerkungen	157
	4.1.8.2	Präparative Ergebnisse	159
	4.1.8.3	Spektroskopie	159
	4.1.9	Chinon 93 in der Pd-katalysierten Oxidation	160
	4.1.9.1	Vorbemerkungen	160
	4.1.9.2	Präparative Ergebnisse	160
	4.1.9.3	Diskussion	160
	4.2	Chinon-Komplexe in der Platin(0)-katalysierten Hydrosilylierung	162
	4.2.1	Vorbemerkungen	162
	4.2.1.1	Der Mechanismus der Hydrosilylierung	165
	4.2.2	Eigene Arbeiten	168

4.2.2.1	Vorbemerkungen	168
4.2.2.2	Präparative Ergebnisse	168
4.2.2.3	Diskussion	169
4.3	Nickel-katalysierte Oligomerisation und Polymerisation	169
4.3.1	Vorbemerkungen	169
4.3.1.1	Der Mechanismus der Bildung der α -Olefine	171
4.3.1.2	Axial chirale Chinone in der Ligandensynthese	173
4.3.2	Vorbemerkungen zur Synthese	174
4.3.3	Präparative Ergebnisse	175
4.3.3.1	Synthese des Liganden aus Chinon 93	175
4.3.3.1.1	Spektroskopische Ergebnisse	175
4.3.3.1.2	Diskussion	175
4.3.3.2	Synthese des Liganden aus Chinon 68	176
4.3.3.2.1	Spektroskopische Ergebnisse	176
4.3.3.2.2	Diskussion	176
Kapitel 5	Untersuchung der Übertragung eines Tricarbonylchrom(0)-Fragmentes auf die von <i>Klärner et al.</i> dargestellte Klammer 95	178
5.1	Vorbemerkungen	178
5.1.1	Aufgabenstellung	178
5.1.2	Sterische Eigenschaften der Klammer 95	179
5.1.3	Elektronische Eigenschaften der Klammer 95	179
5.2	Synthese von 7,16-Diacetoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro- 6,17:8,15-dimethanoheptacen 95	180
5.2.1	Synthesestrategie zur Darstellung der komplexierten Pinzette 96	180
5.2.1.1	Thermischer Austausch von CO durch Arene	181
5.2.1.2	Photochemische Reaktion von Cr(CO) ₆ mit Arenen	181
5.2.1.3	Thermische Reaktion von CrCO ₃ L ₃ -Substraten mit Arenen	181
5.2.1.4	Arenaustausch	182
5.3	Synthesestrategie zur Darstellung von 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Naphthalen- tricarbonylchrom(0) 97	183
5.3.1	Vorbemerkungen	183
5.3.2	Darstellung von 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Naphthalentricarbonylchrom(0), <i>Kündigs</i> -Reagenz 97	184
5.3.2.1	Vorbemerkungen	184
5.3.2.2	Präparative Ergebnisse	185
5.3.2.3	Spektroskopie	186
5.4	Darstellung von 4a,5,5a,17a,18,18a- η^6 -Tricarbonyl[-7,16-diacetoxy- (6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15- dimethanoheptacen]chrom(0) 96 und	186

	1,2,3,4,4a,18a,8a,9,9a,13a,14,14a-Bis-η^6-tricarbonyl[-7,16-diacetoxy-(6α,8α,15α,17α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen]chrom(0) 98	
5.4.1	Vorbemerkungen	186
5.4.2	Präparative Ergebnisse	187
5.4.3	4a,5,5a,17a,18,18a-η^6-Tricarbonyl[-7,16-diacetoxy-(6α,8α,15α,17α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen]chrom(0) 96	188
5.4.3.1	IR-Spektroskopie	188
5.4.3.2	NMR-Spektroskopie	188
5.4.3.3	Massenspektrometrie	189
5.4.3.4	HPLC-Untersuchung	189
5.4.4	1,2,3,4,4a,18a,8a,9,9a,13a,14,14a-Bis-η^6-tricarbonyl[-7,16-diacetoxy-(6α,8α,15α,17α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen]chrom(0) 98	189
5.4.4.1	IR-Spektroskopie	189
5.4.4.2	NMR-Spektroskopie	190
5.4.4.3	Massenspektrometrie	190
5.5	Diskussion	190
D	Zusammenfassung und Ausblick	192
E	Experimenteller Teil	201
1	Allgemeine Arbeitstechniken	201
2	Chromatographische Verfahren	201
3	Analytik	201
3.1	Elementaranalysen (EA)	201
3.2	GC-MS-Analysen	202
3.3	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	202
3.4	IR-Spektroskopie	202
3.5	Massenspektrometrie	203
3.6	NMR-Spektroskopie	203
3.7	Schmelzpunktbestimmung	203
4	Darstellung der beschriebenen Verbindungen	204
4.1	Synthese der Alkoxy-pentacarbonylchromcarbenkomplexe	204
4.1.2	Pentacarbonyl[methoxy(2-propenyl)carben]chrom(0) 99	204
4.1.2	Pentacarbonyl-[tetramethylammonium-(2-propenyl)carben] chrom(0) 100	205
4.1.3	Pentacarbonyl-[tetramethylammonium-(3-thienyl)carben] -chrom(0) 11	206
4.1.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der optisch aktiven Alkoxychromcarbenkomplexe 3, 9, 12 und 16.	206

4.1.4.1	Pentacarbonyl-[(<i>1S</i> , <i>2S</i> , <i>5S</i>)-(-)-myrtanyloxybenzyliden]chrom(0) 3	207
4.1.4.2	Pentacarbonyl-[1-phenylethyloxybenzyliden]chrom(0) 9	208
4.1.4.3	Pentacarbonyl-[(<i>1R</i>)-1-phenyl-1-ethyloxy-(2-methyl-2-propenyliden)] chrom(0) 14	209
	Pentacarbonyl-[(<i>1S</i>)-1-phenyl-1-ethyloxy-(2-methyl-2-propenyliden)] chrom(0) 15	
4.1.4.4	Pentacarbonyl-[(<i>1R</i> , <i>2S</i> , <i>5R</i>)-(-)-menthyloxy-2- propenyl]chrom(0)carben-komplex 16	210
4.1.4.5	Pentacarbonyl-[(<i>1R</i> , <i>2S</i> , <i>5R</i>)-(-)-menthyloxy-3- thienyl]chrom(0)carben-komplex 12	211
4.2	Synthese der Alkine	213
4.2.1	1-Acetyl-2-methoxybenzen 29	213
4.2.2	1-(1-Chlorvinyl)-2-methoxybenzen 31	214
4.2.3	1-Ethynyl-2-methoxybenzen 17	215
4.2.4	2-Methoxy-6-methylbenzaldehyd 37	216
4.2.5	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Imine 49 und 50	217
4.2.5.1	2-Methoxy-6-methylphenyl-(<i>N</i>)-2',6'-diisopropylphenylimin 49	218
4.2.5.2	2,6-Dimethoxyphenyl-(<i>N</i>)-2',6'-diisopropylphenylimin 50	219
4.2.6	6- <i>n</i> -Butyl-2-methoxyphenyl-(<i>N</i>)-2',6'-diisopropylphenylimin 52	220
4.2.7	2- <i>n</i> -Butyl-6-methylphenyl-(<i>N</i>)-2',6'-diisopropylphenylimin 51	221
4.2.8	6-Methyl-2-phenylphenyl-(<i>N</i>)-2',6'-diisopropylphenylimin 55	222
4.2.9	2-Methoxy-6-phenylphenyl-(<i>N</i>)-2',6'-diisopropylphenylimin 56	222
4.2.10	2- <i>n</i> -Butyl-6-methylbenzaldehyd 53	223
4.2.11	6- <i>n</i> -Butyl-2-methoxybenzaldehyd 54	224
4.2.12	6-Methyl-2-phenylbenzaldehyd 57	225
4.2.13	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-(1,1-Dibromvinyl)aryle.	225
4.2.13.1	2-(2,6-Dichlorphenyl)-1,1-dibromethen 46	226
4.2.13.2	2-(2-Methoxyphenyl)-1,1-dibromethen 32	227
4.2.13.3	2-(2-Methoxy-6-methylphenyl)-1,1-dibromethen 38	228
4.2.13.4	6- <i>n</i> -butyl-1-(2,2-dibromvinyl)-2-methoxybenzen 63	229
4.2.13.5	1-(2,2-Dibromvinyl)-6-methyl-2-phenylbenzen 61	230
4.2.13.6	1-(2,2-Dibromvinyl)-2- <i>n</i> -butyl-6-methylbenzen 62	231
4.2.14	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Alkine ausgehend von Dibromethenen	231
4.2.14.1	1-Ethynyl-2-methoxybenzen 17	232
4.2.14.2	2,6-Dichlor-1-ethynylbenzen 47	232
4.2.14.3	1-Ethynyl-2-methoxy-6-methylbenzen 19	233
4.2.14.4	1-Ethynyl-6-methyl-2-phenylbenzen 24	234
4.2.14.5	6- <i>n</i> -Butyl-1-ethynyl-2-methylenzen 23	235
4.2.14.6	6- <i>n</i> -Butyl-1-ethynyl-2-methoxybenzen 20	236
4.2.15	1-(2-Trimethylsilylethynyl)-2,6-dichlorbenzen 43	237

4.2.16	1-(2-Tri- <i>n</i> -butylstannylethynyl)-2-methoxy-6-methylbenzen 25	239
4.2.17	9-Ethynylfluoren-9-ol 28	240
4.2.18	2,6-Dichlorbenzyliden- <i>o,o</i> -diethylacetal 40b	241
4.2.19	2-Chlor-6-methylbenzyliden- <i>o,o</i> -diethylmethylketal 41b	242
4.3	Durchgeführte Anellierungen	243
4.3.1	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 74 und 75 unter <i>in situ</i> Schützung der hydrochinoiden Hydroxygruppe	243
4.3.1.1	Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-2-(1'-naphthyl)-4-methoxy-1- <i>tert</i> - butyldimethylsilyloxynaphthalen]chrom(0) 67	243
4.3.1.2	1, 2, 3, 4, 4a, 8a- η^6 -Tricarbonyl[(1- <i>tert</i> -Butyldimethylsilyloxy)-4- (<i>1R,2S,5R</i>)-menthoxy-2-(1-naphthyl)naphthalen]chrom(0) 74	245
4.3.1.3	1-Hydroxy-2(1-2-methoxynaphthyl)-4-(<i>1S,2S,5S</i>)-(-)-myrtanyloxy- naphthalen 75	246
4.3.2	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 76, 77, 84 und 85.	247
4.3.2.1	1,2,3,4,5,6- η^6 -Tricarbonyl[(1- <i>tert</i> -Butyldimethylsilyloxy)-4-methoxy- 5-methyl-2-(1-naphthyl)benzen]chrom(0) 76	248
4.3.2.2	1-Hydroxy-4-(<i>1R, 2S, 5R</i>)-(-)-menthyloxy-5-methyl-2-(1-2- methoxynaphthyl)benzen 77	249
4.3.2.3	4a, 5, 6, 7, 8, 8a- η^6 -Tricarbonyl[1-Hydroxy-4-(<i>1R,2S,5R</i>)-menthoxy-2- (1-2-methoxyphenyl)naphthalen]chrom(0) 84	250
4.3.2.4	(1- <i>tert</i> -Butyldimethylsilyloxy)-4-(<i>1R,2S,5R</i>)-menthoxy-2-(1-2- methoxyphenyl)naphthalen 85	252
4.3.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 78 -83 und 86-90.	253
4.3.3.1	4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(<i>1R, 2S, 5R</i>)-(-)-menthyloxy- 2-(6-methyl-2-phenylphenyl)naphthalen]chrom(0) 78	253
4.3.3.2	1-Hydroxy-4-(<i>1S, 2S, 5S</i>)-(-)-myrtanyloxy-2-(6-methyl-2- phenylphenyl)naphthalen 79	255
4.3.3.3	4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(<i>1R,2S,5R</i>)-(-)-menthyloxy- 2-(6- <i>n</i> -butyl-2-methoxyphenyl)naphthalen]chrom(0) 80	256
4.3.3.4	4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(<i>1S,2S,5S</i>)-(-)-myrtanyloxy- 2-(6- <i>n</i> -butyl-2-methoxyphenyl)naphthalen]chrom(0) 81	258
4.3.3.5	4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(<i>1R,2S,5R</i>)-(-)-menthyloxy- 2-(2- <i>n</i> -butyl-6-methylphenyl)naphthalen]chrom(0) 82	259
4.3.3.6	4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(<i>1S,2S,5S</i>)-(-)-myrtanyloxy- 2-(2- <i>n</i> -butyl-6-methylphenyl)naphthalen]chrom(0) 83	261
4.3.3.7	4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(<i>1R,2S,5R</i>)-(-)-menthyloxy- 2-(2-methoxy-6-methylphenyl)-3-(tri- <i>n</i> - butylstannyl)naphthalen]chrom(0) 86	263
4.3.3.8	1-Hydroxy-4-[(<i>1R</i>)-1-phenylethoxy]-2-(6-methyl-2-phenylphenyl)-5- methylnaphthalen 87	264

4.3.3.9	1-Hydroxy-4-(<i>IR</i> , 2 <i>S</i> , 5 <i>R</i>)-(-)-menthyloxy-5-methyl-2-(2-methoxy-6-methylphenyl)benzen 88	266
4.3.3.10	1-Hydroxy-4-[(<i>IS</i>)-1-phenylethoxy]-5-methyl-2-(2- <i>n</i> -butyl-6-methylphenyl)benzen 89	267
4.3.3.11	1-Hydroxy-4-[(<i>IR</i>)-1-phenylethoxy]-5-methyl-2-(6- <i>n</i> -butyl-2-methoxyphenyl)benzen 90	268
4.4	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Arylsubstituierten-1,4-naphthochinone	269
4.4.1	2-(1-Naphthyl)-1,4-naphthochinon 68	269
4.4.2	2-(2- <i>n</i> -butyl-6-methylphenyl)-1,4-naphthochinon 91	270
4.4.3	2-(6- <i>n</i> -butyl-2-methoxyphenyl)-1,4-naphthochinon 92	271
4.4.4	2-[1-2-Methoxynaphthyl]-1,4-naphthochinon 93	272
4.5	Experimenteller Teil zu Kapitel 5	274
4.5.1	1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Naphthalentricarbonylchrom(0), <i>Kündigs</i> -Reagenz 97	274
4.5.2	4a,5,5a,17a,18,18a- η^6 -Tricarbonyl[-7,16-diacetoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen]chrom(0) 96	275
4.5.3	1,2,3,4,4a,18a,8a,9,9a,13a,14,14a-Bis- η^6 -tricarbonyl[-7,16-diacetoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen]chrom(0) 98	276
F	Röntgenstrukturanalysen	278
G	Liste der nummerierten Verbindungen	290
H	NMR-Spektren	298
I	Lebenslauf	318

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl-Rest
Ar	aromatischer Rest
ber.	Berechnet
br	breit
^t Bu	<i>tert.</i> -Butyl-Rest
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl-Rest
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
δ	chemische Verschiebung
d	Tag
DC	Dünnschichtchromatographie, -gramm
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
eq	Äquivalent
Et	Ethyl-Rest
Et ₂ O	Diethylether
FAB	Fast-Atom-Bombardement
GC-MS	Gaschromatograph gekoppelt mit Massenspektrometrie
gef.	gefunden
h	Stunde
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
HR-MS	hochaufgelöste Massenspektroskopie
Hz	Hertz
IR	infrarot
ⁿ J _{AB}	Kopplungskonstante von A, B über n Bindungen
M ⁺	Molekülionenpeak
Me	Methyl-Rest
Min	Minute
NMR	Magnetische Kernresonanz
p.A.	per Analysis
PE	Petrolether
Ph	Phenyl-Rest

ppm	parts per million
Pr	<i>iso</i> -Propyl-Rest
R	Rest
R _f	relative Fließgeschwindigkeit
R _L	großer Rest
R _S	kleiner Rest
RT	Raumtemperatur
t	Zeit
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
TBDMS	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilyl-Rest
<i>t</i> -BDMS-	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilyl-Rest
TBDMSCl	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilylchlorid
TBDMSTf	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilyltriflat
TBME	<i>tert.</i> -Butylmethylether
TEA	Triethylamin
<i>tert.</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
Triflat, tf	Trifluoressigsäure

Kieselgel 1 : Kieselgel der Fa. Merck(Typ 60, Korngröße 0.063-0.200 mm)

Kieselgel 2 : Kieselgel der Fa. Macherey-Nagel (Typ 60, Korngröße 0.015-0.025 mm)

A Einleitung

Betrachtet man die Entwicklung der menschlichen Zivilisation, stellt man fest, welchen immer größer werdenden Einfluß die Chemie auf unser Leben ausübt. Die Nutzung chemischer Prozesse zur Gewinnung von Metallen und Glas, wie auch die alkoholische Gärung sind frühe Beispiele eines positiven Umgangs des Menschen mit der Chemie. Betrachtet man die historische Entwicklung der chemischen Disziplinen, so lassen sich zwei gegenläufige Linien ausmachen: Zum einen zeigt sich eine immer weiter spezialisierende Verzweigung unterschiedlicher Teilbereiche der organischen Chemie wie die der Naturstoff- oder Totalsynthese,¹ der supramolekularen,² der metallorganischen³ oder der Kohlenhydratchemie.⁴ Demgegenüber werden andererseits die Abgrenzungen dieser Spezialgebiete gegeneinander durchlässiger, und Methoden und Erkenntnisse wirken oftmals weit über ihr ursprüngliches Gebiet hinaus.

Von besonderem Einfluß auf die synthetische Chemie war während der vergangenen vier Jahrzehnte die metallorganische Chemie. Übergangsmetall-vermittelte Templatreaktionen wie die *Pauson-Khand-Reaktion*⁵ und die chromvermittelte Benzanellierung nach *Dötz*,⁶ C-C-Verknüpfung nach *McMurry*⁷ oder die katalytisch nach *Stille*,⁸ *Suzuki*⁹ sowie *Heck*¹⁰ und die Olefin-Metathese¹¹ sind für die Synthese unentbehrlich geworden.¹² Besonderes Interesse galt in jüngster Zeit übergangsmetallkatalysierten Reaktionen, die durch chirale Liganden diastereo- und enantioselektiv durchgeführt werden können.¹³ Es seien hier stellvertretend die katalytische Hydroformylierung,¹⁴ und die *Sharpless*-Epoxidierung¹⁵ genannt.

¹ K.C. Nicolaou, *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim, **1996**.

² F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, **1992**.

³ J.P. Collman, L. Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Book, Mill Valley, CA, **1987**; C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, **1993**; L.S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, **1995**.

⁴ J. Lehmann, H.G. Redlich, *Kohlenhydrate - Chemie und Biologie*, 2. Aufl., **1996**.

⁵ D.C. Billigton, P.L. Khand *Organometallics*, **1982**, *1*, 1560; N.E. Schore, *Org. React.* **1991**, *40*, 1.

⁶ K.H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672.

⁷ J.E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513; A. Fürstner, B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2582.

⁸ J.K. Stille, *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 1771-80; T.N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803.

⁹ A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 178; A. Suzuki, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1749, A. Suzuki, *Pure & Appl. Chem.* **1986**, *58*, 629.

¹⁰ R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5518; R.F. Heck *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**; A. de Meijere, F.E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473.

¹¹ Reviews: J.S. Moore in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, Pergamon Press, Oxford, **1995**, 1209; M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124; R.H. Grubbs, S. Chang *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413.

¹² L.S. Hegedus, *Coord. Chem Rev.* **1998**, *168*, 49.

¹³ B. Cornils, W.A. Herrmann (Hrsg.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.

¹⁴ T.V. RajanBabu, T.A. Ayers, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 4295.

Als neues Forschungsgebiet auf der Grenze zwischen Biochemie und metallorganischer Chemie ist die biometallorganische Chemie, die sich mit der Chemie von Metallkomplexen biogener Liganden beschäftigt, im Entstehen begriffen.¹⁶ In diesem Zusammenhang wurde ein besonderes Augenmerk den Aminosäuren und Peptiden gewidmet. So sind *Fischer*-Carbenkomplexe als Schutzgruppen in der Peptidsynthese vorgeschlagen worden,¹⁷ während man in einer diastereoselektiven, photochemischen Reaktion nach *Hegedus* Aminosäureester und Peptide erhält.¹⁸

Chiralität

Die Welt, in der wir leben, ist chiral, weshalb die Beschäftigung mit dem Phänomen der Chiralität eine wichtige und zugleich spannende Ausgabe darstellt.¹⁹

Ein bekanntes Beispiel für die Chiralität sind die Hände, die ihr auch ihren Namen gegeben hat.²⁰ In der belebten Natur finden sich zahlreiche weitere Beispiele für makroskopisch sichtbare Chiralität, wie der linksdrehende helicale Hopfen oder die Schneckenhäuser. Die meisten Schneckenarten bilden ausschließlich rechtsgängige Schneckenhäuser mit nur einer Ausnahme: Die kubanische Baumschnecke bildet gleichermaßen rechts- wie auch linkshändige Formen. Neben dieser makroskopischen Chiralität existiert auch eine mikroskopische Form, wie die von Molekülen. *Biot* veröffentlichte im Jahre 1815 seine Entdeckung, daß die Lösungen vieler organischer Verbindungen die Schwingungsebenen eines sie durchdringenden linear polarisierten Lichtstrahles drehen. Aber erst *Louis Pasteur* entdeckte Mitte des 18. Jahrhunderts, daß optische Aktivität im molekularen Bereich durch die asymmetrische Anordnung der Atome im Molekül begründet ist und daß Enantiomere eine gleich große, aber gegensätzliche Wirkung auf polarisiertes Licht haben.²¹ Die optischen Antipoden besitzen generell identische chemische und physikalische Eigenschaften, wie Schmelz- oder Siedepunkt, bei Wechselwirkung mit anderen chiralen Molekülen jedoch hebt sich diese Gemeinsamkeit durch die Bildung diastereomerer Spezies auf. Diese Erkenntnis hatte weitreichenden Einfluß auf die Entwicklung der Wissenschaft. Ein chirales Element kann nach dem Prinzip „*Chiralität erkennt Chiralität*“ zwischen den beiden optischen

¹⁵ H.C. Kolb, M.S. van-Nieuwenhze, K.B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2483; G. Li, H.-T. Chang, K.B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 449.

¹⁶ K. Severin, R. Bergs, W. Beck. *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1722.

¹⁷ K. Weiss, E.O. Fischer, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1868; K. Weiss, E.O. Fischer, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 1277.

¹⁸ L.S. Hegedus, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 299.

¹⁹ R.A. Hegstrom, D.K. Kondepudi, *Spektrum der Wissenschaft* **1990**, 3, 56.

²⁰ Chiralität bedeutet Händigkeit und ist vom griechischen χείρ = Hand abgeleitet.

²¹ L. Pasteur, C.R. *Hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris* **1848**, 26, 535.

Antipoden unterscheiden und somit unterschiedliche Wechselwirkungen eingehen.²² Aus der Tatsache, daß in der Natur jeder Organismus auch aus Vielzahl chiraler Moleküle besteht, die mit anderen chiralen Molekülen in verschiedener Weise in Wechselwirkung treten können, resultiert das Phänomen, daß bei zahlreichen chiralen Aromastoffen und Arzneimitteln die physiologische Wirkung der verschiedenen optischen Formen gravierende Unterschiede aufweisen. In Abb. 1 sind einige Enantiomerenpaare von Naturstoffen und Arzneimitteln mit ihren unterschiedlichen physiologischen Wirkungen der einzelnen Enantiomere dargestellt.

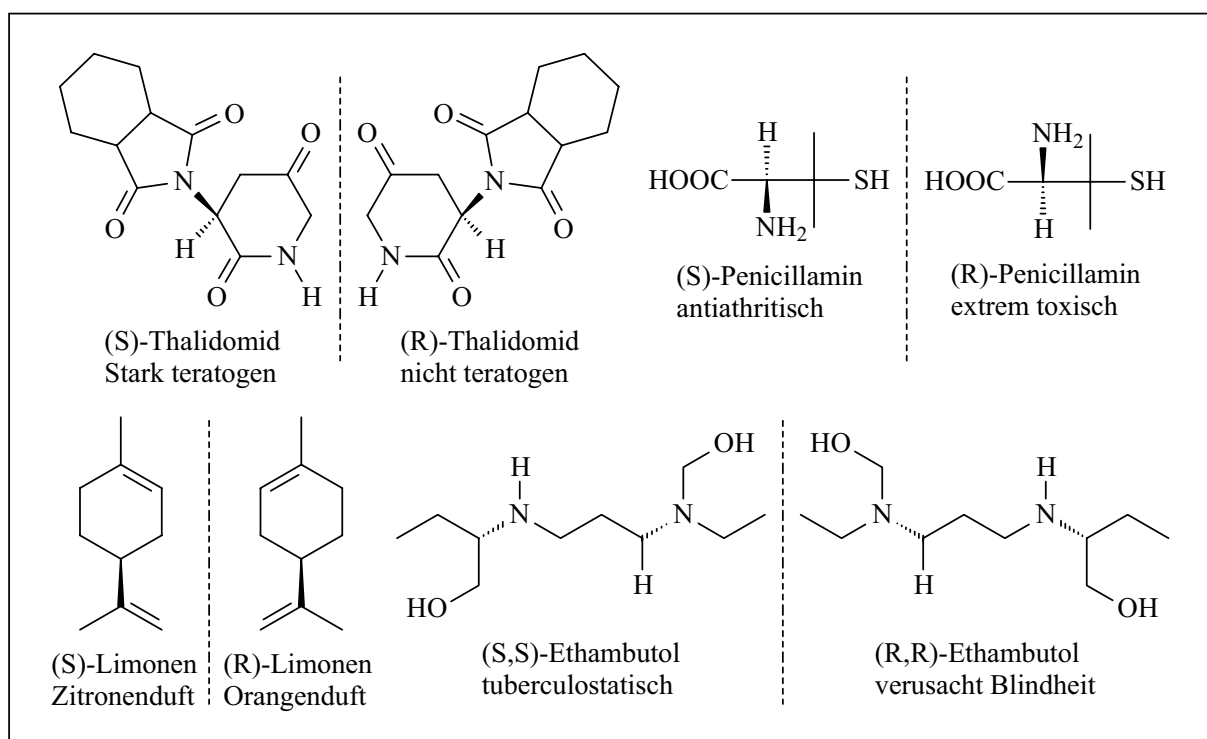


Abbildung 1: Enantiomerenpaare ausgewählter Naturstoffe und Arzneimittel und ihre physiologische Wirkung

Traurige Berühmtheit erlangt z. B. das Thalidomid, das Ende der 50er Jahre unter dem Namen „Contergan“ in racemischer Form als Beruhigungsmittel in den Handel gelangte. Während das (R)-Enantiomer keine Nebenwirkungen besitzt, führt das (S)-Enantiomer bei Föten zu den bekannten schweren Mißbildungen.²³

Als Folge dieses „Contergan“-Skandals muß heutzutage, bevor ein chirales Medikament in racemischer Form verabreicht wird, die physiologische Wirkung beider Enantiomere sowie ihr Metabolismus aufgeklärt werden. Es bleibt ferner zu bemerken, daß der Organismus durch

²² Literatur zum Themengebiet „Chiralität“: W. Bähr, H. Theobald, *Organische Stereochemie*, Springer-Verlag, **1973**; B. Testa, *Grundlagen der organischen Stereochemie*, VCH, Weinheim 1983.

²³ W. Winter, E. Frankus, *Lancet* **1992**, 339, 365.

die Verabreichung eines racemischen Medikamentes durch das physiologisch unwirksame Enantiomer unnötig belastet wird. Daher dürfen Medikamente nur noch in enantiomerenreiner Form eingeführt werden.

Es gibt grundsätzlich zwei Möglichkeiten, eine Verbindung in enantiomerenreiner Form zu erhalten: die Trennung eines Racemates oder die gezielte Synthese eines Enantiomers.²⁴

Für die Trennung eines Racemates lassen sich verschiedene Methoden wie die fraktionierte Fällung diastereomerer Salze²⁵ oder die kontinuierliche Chromatographie an chiraler Phase²⁶ nutzen. Die Anreicherung eines Enantiomers kann auch durch kinetische Racematspaltung erreicht werden, für die sich besonders enzymkatalysierte Reaktionen eignen.²⁷ Der Nachteil dieser Methoden ist, daß 50% des „falschen“ Enantiomers entstehen. Dieses kann nur in seltenen Fällen wieder in ein racemisches Edukt überführt werden. Dieses kann weder aus ökonomischer noch aus ökologischer Sicht in einer als effizient beschriebenen Synthese als sinnvoll erachtet werden, betrachtet man die in der Regel hohen Kosten der Synthese und Edukte oder auch der anschließenden Beseitigung des Nebenprodukte.

Aus diesem Grund werden größte Anstrengungen in die gezielte Synthese lediglich des gewünschten Enantiomers gelegt. Hierfür stehen grundsätzlich drei Möglichkeiten zur Verfügung: Zunächst kann man sich eines bereits bestehenden chiralen Zentrums in einem Naturstoff aus dem „chiral pool“²⁸ bedienen.²⁹ Als weitere Methode läßt sich in vielen Fällen durch die Einführung einer chiralen Hilfsgruppe die anschließende Synthese eines neuen chiralen Zentrums stereoselektiv gestalten. Auch mit der Hilfe eines chiral modifizierten Katalysators kann man in vielen Fällen eine Reaktion so steuern, daß die Bildung eines Enantiomers bevorzugt ist. Diese letztgenannte Methode wird im industriellen Maßstab beispielsweise in der Mentholsynthese³⁰ oder bei der Darstellung von L-Dopa³¹ eingesetzt.

Diese Systeme besitzen den Vorteil, daß sie häufig mit ausgezeichneter Stereoselektivität verlaufen, keine chiralen Hilfsreagenzien eingesetzt werden müssen, die anschließend abgetrennt werden müssen, und auch die Abtrennung des „falschen“ Enantiomers entfällt, da es gar nicht erst entsteht. Entsprechend groß ist das Interesse an neuen Katalysatorsystemen,

²⁴ H.-J. Federsel, *Chem. in uns. Zeit* **1993**, 27, 78.

²⁵ J. Crosby, *Tetrahedron* **1991**, 47, 4789.

²⁶ M. Schulte, K.-H. Derwenskus, R. Dietz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, 45, 487.

²⁷ K. Drauz, H. Waldmann (Eds.), *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis*, VCH, Weinheim **1995**; A.M. Klibanov, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 114.

²⁸ Der „chiral pool“ besteht aus einer Vielzahl enantiomerenreiner Verbindungen wie z. B. Aminosäuren, Terpene und Kohlenhydrate.

²⁹ M.T. Reetz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1559; T.D. Ich, *Tetrahedron* **1984**, 40, 3161; F.W. Lichtenthaler, in *Modern Synthetic Methods*, Vol. 6, Ed. R. Scheffold, VCH, Weinheim **1992**, 273.

³⁰ R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 345.

³¹ W.S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 16, 106.

durch die der Weg zur stereoselektiven Reaktionsführung von bislang nur achiral durchführbaren Reaktionen ermöglicht.

B. Hintergrund und Zielsetzung

Das folgende Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die Synthese, Reaktivität und Chemie der Übergangsmetall-Carbenkomplexe, im besonderen die des Chroms, sowie über die Synthese und Bedeutung axial-chiraler Verbindungen in der organischen Synthese. Schließlich wird auf die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit eingegangen.

1 Übergangsmetall-Carbenkomplexe

Seit der Synthese des ersten Übergangsmetall-Carbenkomplexes durch *E. O. Fischer* und *A. Maasböl*³² im Jahr 1964 hat sich die Chemie der Carbenkomplexe zu einem eigenständigen Teilgebiet der metallorganischen Chemie entwickelt.^{33,34} Unter Übergangsmetall-Carbenkomplexen versteht man Verbindungen, in denen ein Kohlenstoffatom über eine formale Doppelbindung an ein Metallfragment gebunden ist. Benannt nach ihren Entdeckern unterscheidet man zwei Typen von Carbenkomplexen. Carbenkomplexe, deren Zentralmetall, vorwiegend ein „frühes“ Übergangsmetall, in hoher Oxidationsstufe vorliegt und keine π -Donorsubstituenten trägt, werden als *Schrock*-Carbenkomplexe³⁵ bezeichnet. Das Carbenkohlenstoffatom weist bei Verbindungen dieses Typs im allgemeinen einen nukleophilen Charakter auf.

Das Carbenzentrum der *Fischer*-Carbenkomplexe, bei denen das Zentralmetall den „späten“ Übergangsmetallen angehört, in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegt und die Substituenten π -Donoreigenschaften haben, ist hingegen von elektrophiler Natur.³⁶

³² E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645; E. O. Fischer, *Inorg. Synthesis* **1960**, 6, 132; E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 618.

³³ Reviews: K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH, Weinheim, **1983**; K.H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573; *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Ed. U. Schubert), NATO ASI Series C, Kluwer, Academic Publishers, Dordrechts, Vol. 296, **1989**; W. Wulff in *Comprehensive Organometallic Chemistry* II, Ed. A.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford, **1995**, Vol. 12, 469; M.A. Sierra *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3591.

³⁴ W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G.R.J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 772; W.A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256; T. Weskamp, W.C. Schattenmann, M. Spiegel, W.A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2631.

³⁵ R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 98; R.R. Schrock in *Reactions of Coordinated Ligands* (Ed. P.S. Braterman), Plenum Press, New York, London, Vol.1, **1986**, 221; R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 158.

³⁶ E.O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 651.

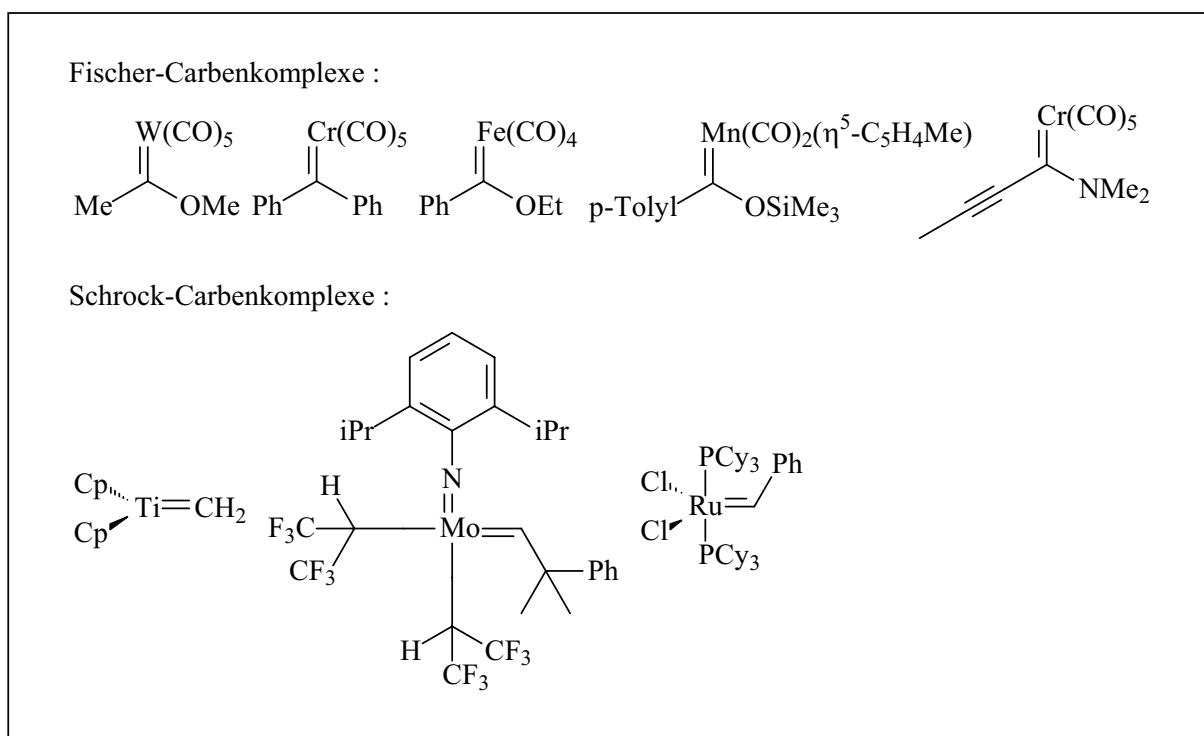


Abbildung 2 : Beispiele Schrock- und Fischer-Carbenkomplexe

Zur Erklärung der unterschiedlichen Reaktivität der beiden Klassen von Carbenkomplexen wird das von *R. Hoffmann* eingeführte Isolobalprinzip³⁷ herangezogen. So zeigt die Chemie der *Schrock*-Komplexe Ähnlichkeiten mit der der Phosphorylide (z.B. die Entsprechung zwischen der Methylenübertragung des oben abgebildeten Titankomplexe („*Tebbe*-Reagenz“) nach *Tebbe*³⁸ und der *Wittig*-Reaktion³⁹). In jüngster Zeit fanden die *Schrock*-Carbenkomplexe mit Molybdän⁴⁰ und Ruthenium („*Grubbs*-Katalysator“) ⁴¹ als Zentralmetall intensive Anwendung als Katalysatoren in der Olefinmetathese.⁴²

Die Symmetrie und Energie der Grenzorbitale des Pentacarbonylmetall-Fragmentes der *Fischer*-Carbenkomplexe dagegen sind denen des Sauerstoffs in Carbonylgruppen ähnlich, so daß man sie als Carbonsäurederivat-Analoga bezeichnen kann. Dementsprechend verhalten sich Alkoxy- bzw. Aminosubstituierte Komplexe häufig ähnlich wie Carbonsäureester bzw. -

³⁷ R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; F.G.A. Stone *Angew. Chem.* **1984**, 96, 85.

³⁸ F.N. Tebbe, G. Pashall, G.S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3611; L.F. Cannizo, R.H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2316.

³⁹ G. Wittig, G. Geißler, *lac* **1953**, 44, 580.

⁴⁰ R.R. Schrock, J.S. Murdzek, G.C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 3875.

⁴¹ S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9858; P. Schwab, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100; R.H. Grubbs, A.K. Chatterjee, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1751.

⁴² W.L. Truett, D.R. Johnson, J.M. Robison, F.A. Montague *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2337; Reviews : R.H. Grubbs, S.H. Pine, in *Comprehensive Organic Synthesis* (Eds. B.M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford **1991**, Vol. 5, 1115; J.S. Moore, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Eds. E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford **1995**, Vol. 12, 1209; M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2124.

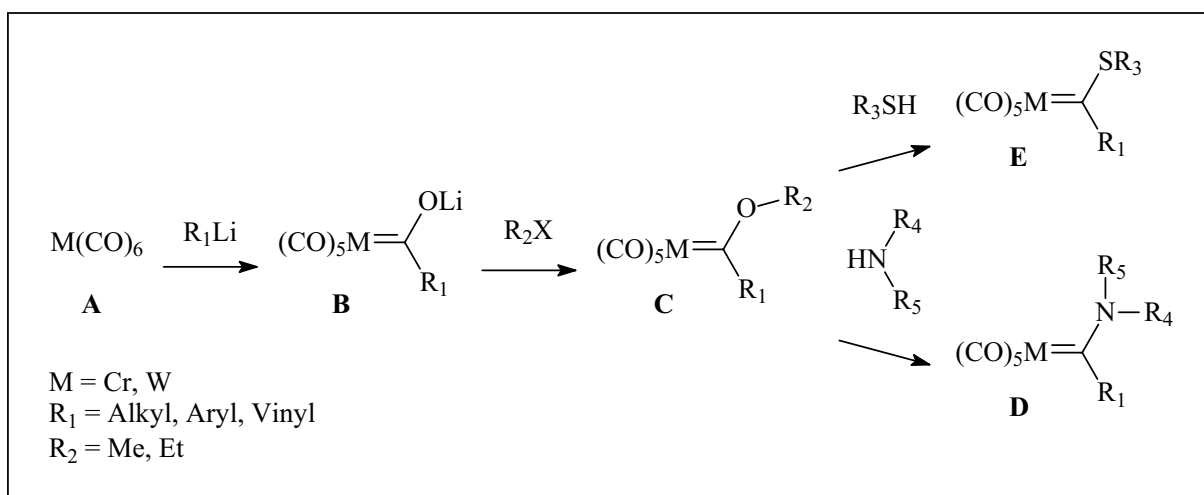
amide, wobei Aldol-, *Diels-Alder*-Reaktionen, *Michael*-Additionen oder *Pauson-Khand*-Reaktionen in vielen Fällen unter milderen Bedingungen und ohne Lewis-Säure-Katalyse verlaufen.⁴³

2 Synthese von *Fischer*-Carbenkomplexen

Seit der Entdeckung der *Fischer*-Carbenkomplexe haben sich vor allem zwei Synthesewege durchgesetzt, die einen schnellen und vielseitigen Zugang zu dieser Verbindungsklasse ermöglichen.

Die von *Fischer* entwickelte Synthese (Schema 1) geht von einem nukleophilen Lithiumorganyl aus, welches mit einem elektrophilen CO-Liganden des Metallcarbonyls **A** zunächst zu dem Acylmetallat **B** reagiert. Mit starken Alkylierungsreagenzien wie Trialkyloxonium-Salzen oder Alkyltrifluorsulfonaten kommt es zur Bildung des Alkoxycarbenkomplexes **C**. Diese Syntheseroute, unter dem Namen „*Fischer*-Route“ bekannt, ist allgemein anwendbar, allerdings durch die Verfügbarkeit der jeweiligen lithiumorganischen Verbindung limitiert und auch auf die Darstellung von Methoxy- und Ethoxycarbenkomplexen beschränkt, da für andere Alkoxygruppen die nötigen Alkylierungsreagenzien nicht verfügbar sind. Nukleophile wie Amine oder Thiole reagieren jedoch direkt mit den so erhaltenen Carbenkomplexen zu den entsprechenden Amino- bzw., Thiocarbenkomplexen.

⁴³ A. de Meijere, H.T. Dieck,(Eds.), *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer, New York, **1987**, *1*, 85; K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Deerfield Beach, FL, **1984**, 191; U. Schubert, (Ed.), *Advances in Metal Carbene Chemistry*, NATO ASI Series, Kluwer, London, **1989**, *23*, 587; W.D. Wulff, in L.S. Liebeskind (Ed.), *Advances in Metal-Organic Chemistry*, JAI Press Inc., Greenwich, **1989**, *1*, 209; W.D. Wulff, S.R. Gilbertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 503; R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537; D.W. Macomber, M.-H. Hung, A.G. Verma, R.D. Rogers, *Organometallics* **1988**, *7*, 2072; R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 611; K.H. Dötz, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 433; F. Camps, J.M. Moréto, S. Ricart, J.M. Viñas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1540; B.A. Anderson, W.D. Wulff, T.S. Powers, S. Tribitt, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10784; K.H. Dötz, J. Christoffers, *J. Organometallic Chem.* **1992**, 426, C58; B.A. Anderson, W.D. Wulff, A.Rahm *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4602; T.S. Powers, Y. Shi, K.J. Wilson, W.D. Wulff, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6882; K.H. Dötz, D. Böttcher, M. Jendro, *Inorg. Chim. Act.* **1994**, *222*, 1540.

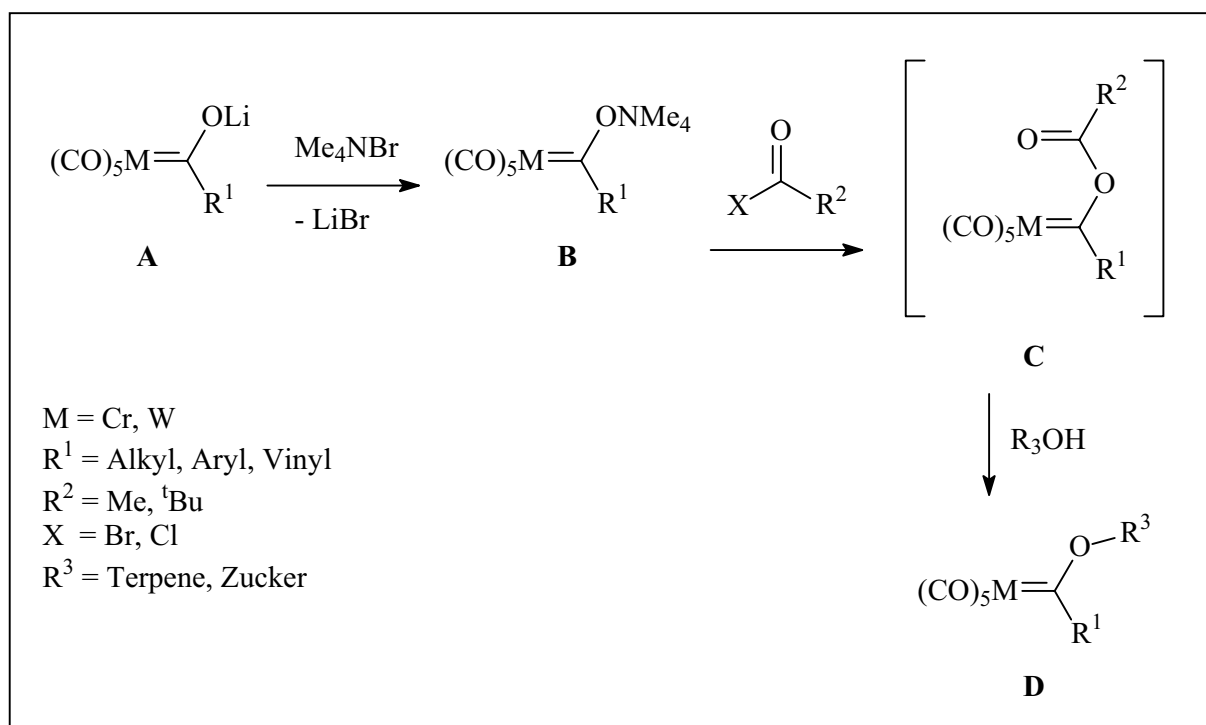


Schemal : Fischer-Route zur Synthese von Carbenkomplexen

Im Gegensatz zu Aminen und Thiolen reagieren die höheren, weniger nukleophilen Alkohole nicht mit Alkoxy-carbenkomplexen. Eine nützliche Variante von L. S. Hegedus⁴⁴ (Schema 2) besteht in der Umwandlung des Lithium-Acylmetallates **A** in ein Ammoniummetallat **B**, welches sehr stabil, leicht aufzuarbeiten und unkompliziert zu handhaben ist. Dieses kann dann leicht mit Säurechloriden in einen hochreaktiven Acetoxy-Carbenkomplex **C** überführt werden, welcher mit Alkoholen unter sehr milden Bedingungen zu den entsprechenden Alkoxy-Carbenkomplexen **D** umgesetzt werden kann. Diese Syntheseroute ist insbesondere für die Einführung chiraler Alkoxy-Substituenten, wie Zucker oder Terpene, von großer Bedeutung.⁴⁵

⁴⁴ E.O. Fischer, T. Selmayr, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2947; B.C. Söderberg, L.S. Hegedus, M.A. Sierra, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4364.

⁴⁵ J. Barluenga, J.M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1451.

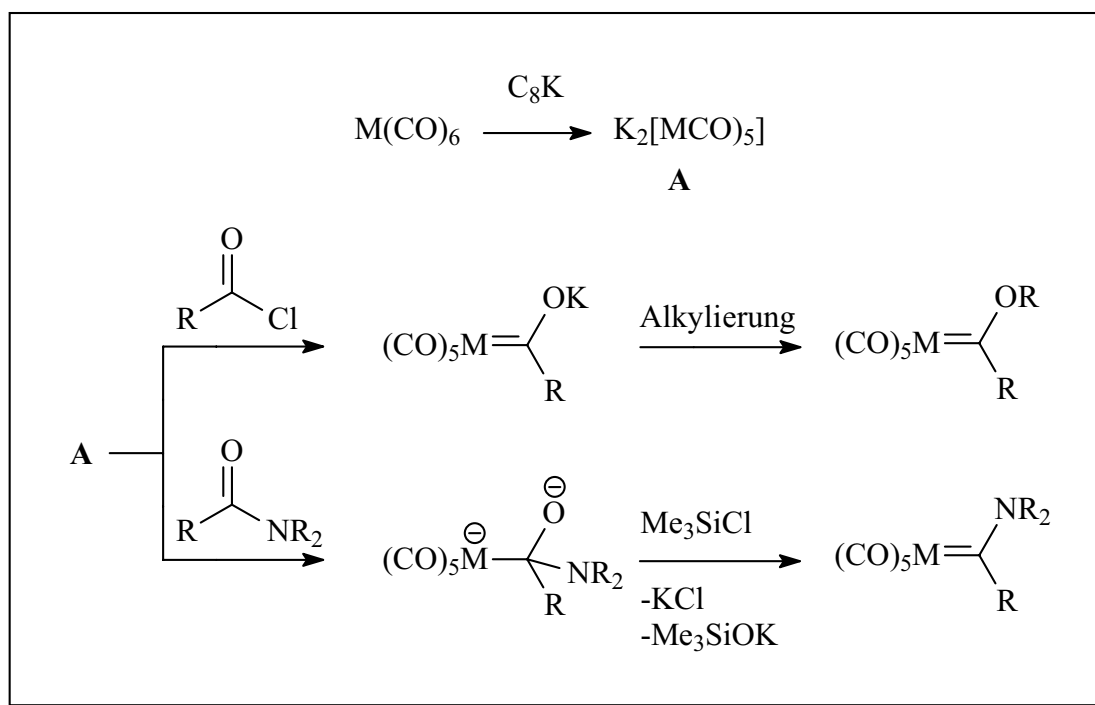


Schema 2: Darstellung der optisch aktiven Alkoxy-carbenkomplexe nach L.S. Hegedus.

Als alternativer Zugang zu *Fischer*-Carbenkomplexen hat sich die Umsetzung von Säurechloriden bzw. -amiden mit einem Metaldianion A, das durch Reduktion einer Hexacarbonylmetallverbindung mit der Interkalationsverbindung C₈K erhalten wird, bewährt. Diese Route nach M. F. Semmelhack⁴⁶ und L. S. Hegedus⁴⁷ zeigt Schema 3.

⁴⁶ M.F. Semmelhack, G.R. Lee, *Organometallics* **1987**, 6, 1839.

⁴⁷ M.A. Schwindt, J.R. Miller, L.S. Hegedus, *J. Organometallic Chem.* **1991**, 413, 143; R. Imwinkelried, L.S. Hegedus, *Organometallics*, **1988**, 7, 702.



Schema 3 : Syntheseroute nach Hegedus und Semmelhack

Einen völlig anderen Zugang zu *Fischer*-Carbenkomplexen bietet die Photolyse/Photoreaktion von Hexacarbonylchrom(0) bzw. -wolfram(0) unter Bildung von Pentacarbonyltetrahydrofuran-Chrom(0) bzw. -Wolfram(0) und anschließender Weiterreaktion mit einem Alkin in alkoholischer Lösung.⁴⁸ Werden 4-Pentinol- oder 3-Butinolderivate in einem nicht-alkoholischen Lösungsmittel eingesetzt, so findet man eine effiziente Syntheseroute zu Pentacarbonylcyclohexyliden- oder -cyclopentyliden-Komplexen.⁴⁹

3. Reaktivität von *Fischer*-Carbenkomplexen

Das große Interesse an Metall-Carbenkomplexen der 6. Nebengruppe lässt sich durch die breite Palette an Reaktionen erklären, die mit diesen Verbindungen durchführbar ist.⁵⁰ Diese lassen sich in drei Klassen einteilen.

⁴⁸ K.H. Dötz, W. Sturm, H.G. Alt, *Organometallics* **1987**, 6, 1424; H.G. Alt, H.F. Engelhardt, E. Steinlein, R.D. Rogers, *J. Org. Chem.* **1988**, 344, 321.

⁴⁹ K.H. Dötz, O. Neuß, M. Nieger, *Synlett* **1996**, 995; R. Ehlenz, O. Neuß, M. Teckenbrock, K.H. Dötz, *Tetrahedron* **1997**, 53, 5143.

⁵⁰ Reviews : J. Barluenga, F.J. Franes, *Tetrahedron* **2000**, 56, 4597; K.H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573; W.D. Wulff, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Eds. E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson) Pergamon Press, Oxford, **1995**, Vol. 12, 469; J. Barluenga, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, 68, 543; A. de Meijere, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, 68, 61; W.D. Wulff, in *Comprehensive Organic Synthesis* (Eds. B.M. Trost, I.

3.1 Reaktionen unter Erhalt der Metall-Carben-Struktur

Wie oben bereits erwähnt, ermöglichen Carbenkomplexe entsprechend ihrer Isolobalanalogie zu Carbonsäurederivaten eine Reihe von Reaktionen, die den elektronischen Einfluß des Metallcarbonyl-Fragmentes auf die Carbensubstituenten nutzen. Das Reaktionsverhalten von *Fischer*-Carbenkomplexen ist in Abbildung 3 veranschaulicht.

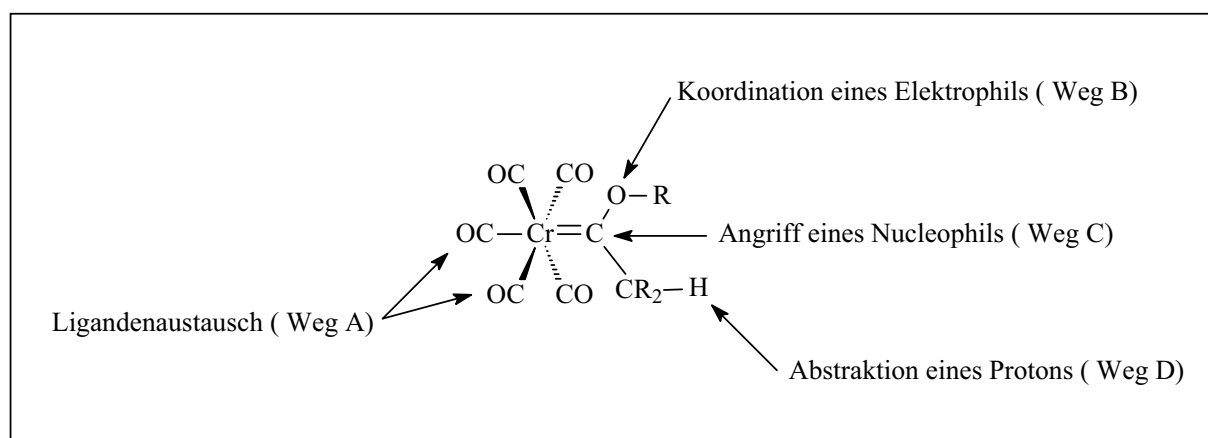


Abbildung 3 : Reaktivitätsmuster von *Fischer*-Carbenkomplexen

So läßt sich ein CO-Ligand gegen andere Liganden wie z. B. PPh₃ oder CN⁻ austauschen (Weg A). Elektrophile koordinieren an das Heteroatom, wodurch ein Weg zu Carbinkomplexen eröffnet wird (Weg B); Nucleophile reagieren hingegen bevorzugt mit dem elektrophilen Carbenkohlenstoff (Weg C); schließlich erhält man durch Abstraktion eines zu dem Carbenkohlenstoffatom α -ständigen Protons ein Carbenmetallanion (Weg D). So zeigen Carbenkomplexe eine ausgeprägte α -CH-Acidität,⁵¹ die deutlich höher als die der entsprechenden Carbonsäureester liegt⁵² und ihre Anwendung beispielsweise in der Aldolkondensation,⁵³ der Epoxid-Öffnung⁵⁴ oder Alkylierungsreaktionen⁵⁵ findet. Die z. B. aus der Aldolkondensation resultierenden α,β -ungesättigten Carbenkomplexe können sowohl

Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**, Vol. 5, 1065; A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4124; J. Barluenga, *Pure & Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1385, .

⁵¹ C.G. Kreiter, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 402; C. P. Casey, R.A. Boogs, R.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8947; C.P. Casey, R.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1230; C.P. Casey, W. R. Brunsvold, D.M. Schreck, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3059; C.P. Casey, W.R. Brunsvold, *J. Organometallic Chem.* **1976**, *118*, 309; C.F. Bernasconi, W. Sun, *Organometallics* **1997**, *16*, 1926.

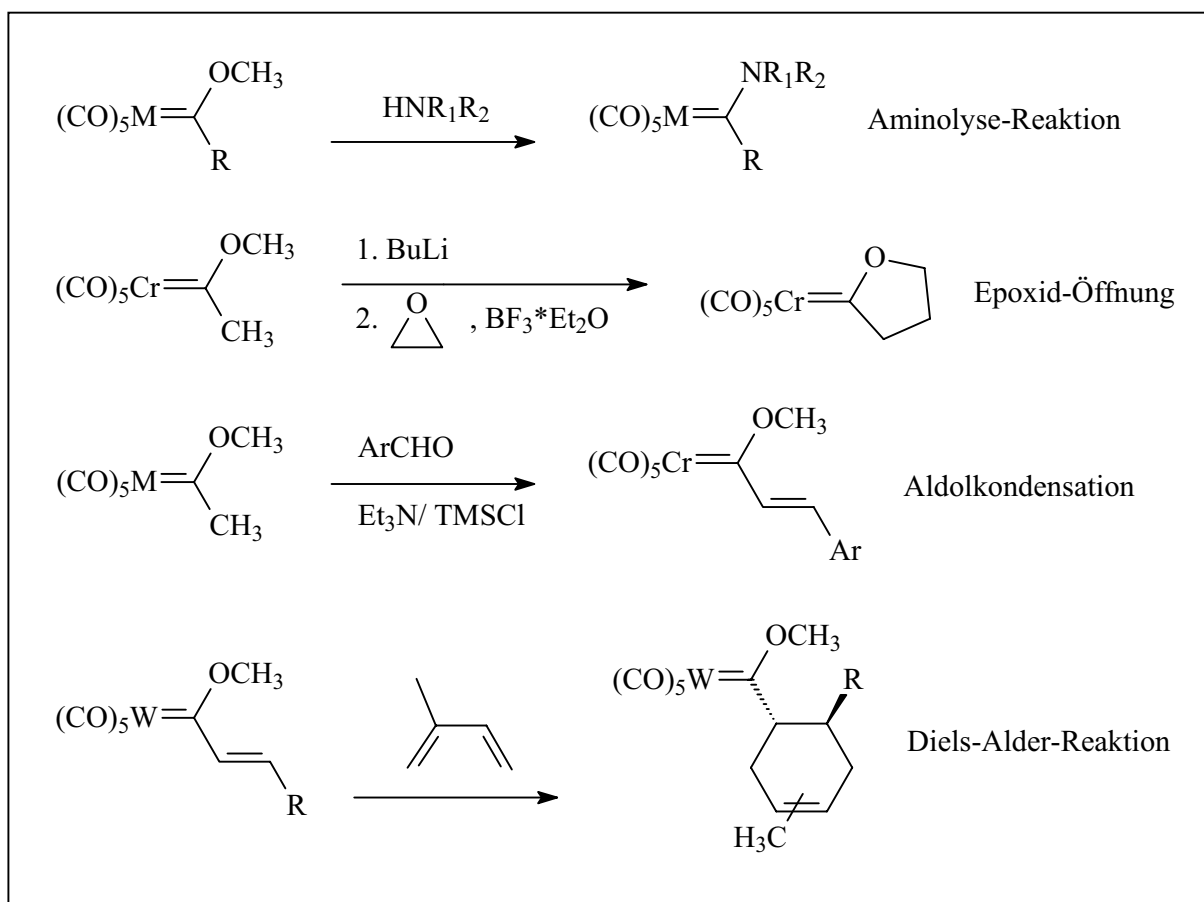
⁵² C.F. Bernasconi, *Chem Soc. Rev.* **1997**, *26*, 299.

⁵³ W.D. Wulff, S.R. Gilbertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 503; W.D. Wulff, Y.C. Xu, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3263; R. Aumann, H. Heinen *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537; H. Wang, R.P. Hsung, W.D. Wulff, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1849

⁵⁴ S. Maiorana, L. Lattuada, E. Licandro, H. Molinari, A. Papagni, *Organometallics* **1987**, *120*, 537.

⁵⁵ S.R. Armin, S.S. Sawant, V.G. Puranik, A. Sakar, *Organometallics* **1995**, *14*, 3617.

als Dienophile in *Diels-Alder*-Reaktionen⁵⁶ oder als Akzeptoren für die regioselektive *Michael*-Additionen⁵⁷ dienen (Schema 4).



Schema 4 : Exemplarische Reaktionen von Fischer-Carbenkomplexen unter Erhalt der Carbenstruktur

Die *Michael*-Addition an α,β -ungesättigten *Fischer*-Carbenkomplexen, die in jüngster Zeit auch diastereoselektiv⁵⁸ durchgeführt wurde, verläuft mit hohen *syn*-Selektivitäten. Die *Diels-Alder*-Reaktionen zeichnen sich durch starke Reaktionsbeschleunigung sowie erhöhte Regio- und Stereoselektivität im Vergleich zu der Reaktion mit den entsprechenden metallfreien Analoga aus.⁵⁹ Auch hier führt die chirale Induktion durch optisch aktive Imidazolidinon-

⁵⁶ W.D. Wulff, D.C. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6726; K.H. Dötz, W. Kuhn, *J. Organometallic Chem.* **1985**, 286, C23; W.D. Wulff, P.-C. Tang, K.S. Chan, J.S. Chan, J.S. McCallum, D.C. Yang, S.R. Gilbertson, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5813; D. Böttcher, Dissertation, Universität Bonn, **1996**.

⁵⁷ E.O. Fischer, H.J. Kalder, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 131, 57; E. Nakamura, K. Tanaka, S. Aoki, P.G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9015; C.P. Casey, W.R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 77, 345; E. Nakamura, K. Tanaka, S. Aoki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9715.

⁵⁸ Y. Shi, W.D. Wulff, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5122; J. Barluenga, J.M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martin, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 236.

⁵⁹ K.H. Dötz, W. Kuhn, G. Müller, B. Huber, H.G. Alt, *Angew. Chem* **1986**, 98, 826; W.D. Wulff, W.E. Bauta, R.W. Kaesler, P.J. Lankford, R.A. Miller, C.K. Murray, D.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3642.

Substituenten am Carbenkohlenstoff nicht nur zu hohen Diastereoselektivitäten, sondern auch zum ersten Beispiel einer *exo*-selektiven *Diels-Alder*-Reaktion.⁶⁰

Die so erhaltenen Carbenkomplexe lassen sich leicht durch Oxidation mit Cerammonium(IV)-nitrat in die entsprechenden Carbonsäurederivate überführen.⁶¹ Dieses unterstreicht den Synthon-Charakter der Alkenyl-*Fischer*-Carbenkomplexe für α,β -ungesättigte Carbonsäureester und -amide.

3.2 Photochemische Reaktionen von *Fischer*-Carbenkomplexen

Fischer-Carbenkomplexe bilden unter photochemischen Bedingungen durch CO-Carben-Kupplung metallkoordinierte Ketene, die eine weitgefächerte Folgechemie aufweisen.⁶² Von besonderem Interesse ist die Reaktion von Iminen zu den antibiotisch wirksamen β -Lactamen,⁶³ die mit chiraler Carbenkomplexen auch diastereoselektiv synthetisiert werden können.⁶⁴ (Schema : 5).

⁶⁰ W.D. Wulff, T.S. Powers, B.A. Anderson, 200th ACS National Meeting, **1990**, Washington, DC (Org. Abstr. 107); W.D. Wulff, T.S. Powers, B.A. Anderson, S. Tribbitt, A.L. Rheingold *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10784.

⁶¹ A.M. Luch, I. Jordi, F. Sánchez-Baeza, S. Ricart, F. Camps, A. Messegeur, J.M. Moréto, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3021.

⁶² Reviews: L.S. Hegedus in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Eds. E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1995**, Vol. 12, 549; H.-G. Schmalz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, *42*, 608; L.S. Hegedus, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 299; L.S. Hegedus, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4105.

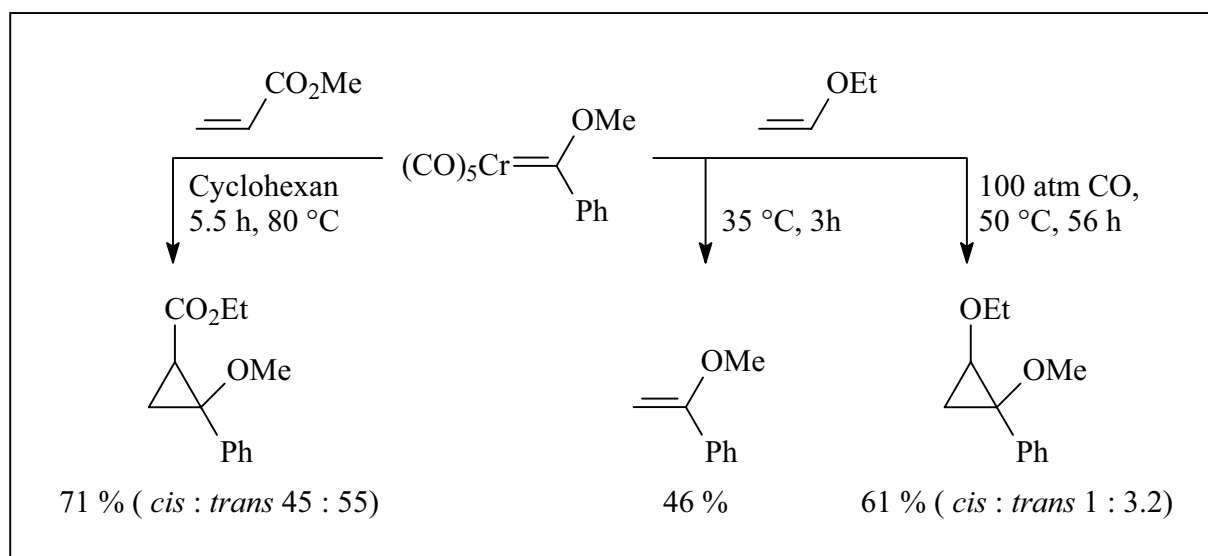
⁶³ A.D. Reed, L.S. Hegedus, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3787; M. Miller, L.S. Hegedus, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6779; L.S. Hegedus, *Pure & Appl. Chem.* **1990**, *62*, 691.

⁶⁴ L.S. Hegedus, R. Imwinkelried, M. Alarid-Sergant, D. Dvorak, Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1109.

Zentralmetalls ausnutzen, wobei das Metall entweder als Tricarbonylmetallfragment im Produkt erhalten bleibt oder aber in diesem überhaupt nicht mehr aufzufinden ist. Im folgenden wird besonders auf die [3+2+1]-Benzanellierung mit den oben beschriebenen *Fischer*-Carbenkomplexen und Alkinen eingegangen.

3.3.1 Die [2+1]-Cycloaddition von *Fischer*-Carbenkomplexen mit Alkenen

Sowohl mit elektronenarmen wie auch mit elektronenreichen Alkenen können *Fischer*-Carbenkomplexe zu Cyclopropanen reagieren⁶⁶ (Schema 6). Das erste Beispiel einer stöchiometrischen [2+1]-Cycloaddition eines Metallkomplexes wurde 1966 mit der säureinduzierten Reaktion von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ in Anwesenheit von Cyclohexen zu Norcaran beschrieben.⁶⁷



Schema 6 : [2+1]-Cycloaddition von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) mit Alkenen

Inzwischen lässt sich die stöchiometrische Synthese von Cyclopropanen aus Carbenkomplexen⁶⁸ komplementär zu der rhodiumkatalysierten [2+1]-Cycloaddition von

⁶⁶ K.H. Dötz, E.O. Fischer, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1273; K.H. Dötz, E.O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1356; K.H. Dötz, E.O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 3966; A. Wienand, H.-U. Reissig, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 2315; A. Wienand, H.-U. Reissig, *Organometallics* **1990**, 9, 3133.

⁶⁷ P.W. Jolly, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5044.

⁶⁸ M. Brookhart, W.B. Studabaker, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 411; M.P. Doyle, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Eds. E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford **1995**, Vol. 12, 387.

Diazoalkanen mit Alkenen durchführen.⁶⁹ Interessant sind die Umsetzungen von Alkoxy-carbenkomplexen mit Dien⁷⁰ oder die Reaktion von Alkenylcarbenkomplexen mit Alkenen⁷¹ zu den als C₅-Baustein bedeutenden Vinylcyclopropanen. Ein weiterer Reaktionstyp ermöglicht die stereoselektive Synthese siebengliedriger Ringsysteme über die Cyclopropanierung von 1,3-Dienen mit Alkenylcarbenkomplexen und anschließender spontaner Divinylcyclopropanumlagerung.⁷² Diese Reaktionen können als formale [4+3]- bzw. [4+1]-Cycloaddition beschrieben werden.

3.3.2 Die [3+2+1]-Benzanellierung

Als enorme Erweiterung des Synthesepotentials von *Fischer*-Carbenkomplexen erweist sich die 1975 von K. H. Dötz entdeckte [3+2+1]-Benzanellierung.⁷³ Die Reaktion beschreibt die formale [3+2+1]-Cycloaddition eines α,β -ungesättigten *Fischer*-Carbenkomplexes mit einem Alkin und Kohlenstoffmonoxid an einem Metall-Templat unter Ausbildung eines hochfunktionalisierten hydrochinoiden Systems, das durch ein Tricarbonylmetallfragment aktiviert ist. Die Reaktion verläuft unter milden Bedingungen, zeichnet sich durch ihre hohe Selektivität und Toleranz gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen sowohl am Alkin als auch an dem Carbensubstituenten aus. Unter oxidativen Bedingungen ist weiterhin der Zugang zu den entsprechenden Chinonen möglich. Der synthetische Wert dieser eleganten Methode zum Aufbau hochsubstituierter aromatischer Systeme wurde schon früh durch verschiedene Naturstoffsynthesen deutlich. Beispielhaft sind hierbei die Synthesen der Vitamine der K-⁷⁴ und E-Reihe,⁷⁵ der Antibiotika Nanomycin A, Fredericamycin A,⁷⁶

⁶⁹ V. Dave, A. Warnhoff, *Org. React.* **1970**, 18, 217; S.D. Bruke, P.A. Grieco, *Org. React.* **1979**, 26, 361; M.P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 919; A. Padwa, K.E. Krumpe, *Tetrahedron* **1992**, 48, 5385.

⁷⁰ W.D. Wulff, D.C. Yang, C.K. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2653; M. Buchert, H.-U. Reissig, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2723; M. Buchert, M. Hoffmann, H.-U. Reissig, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 605.

⁷¹ M. Hoffmann, H.-U. Reissig, *Synlett* **1995**, 625; J. Barluenga, F. Aznar, M. Fernández, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1629.

⁷² J. Barluenga, F. Aznar, A. Martin, S. García-Granda, M.A. Salvadó, P. Pertierra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 319; J. Barluenga, F. Aznar, A. Martin, *Organometallics* **1995**, 14, 1429; J. Barluenga, F. Aznar, A. Martin, J.T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9419.

⁷³ K.H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 672; Review: K.H. Dötz, P. Tomuschat, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 3, 187; K.H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573; W.D. Wulff, in E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, Pergamon Press, Oxford, **1995**, 469.

⁷⁴ K.H. Dötz, I. Pruskil, *J. Organometallic Chem.* **1981**, 209, 732; K.H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlemeier, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1278.

⁷⁵ K.H. Dötz, W. Kuhn, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 750.

⁷⁶ D.L. Boger, O. Hüter, K. Mbiya, M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11839.

Deoxyfrenolicin⁷⁷ oder die Synthesen verschiedener Aglykonkomponenten von Anthracyclinen⁷⁸ wie z. B. das 11-Deoxydaunomycinon,⁷⁹ bei denen die Benzanellierung als Schlüsselschritt eingesetzt wurde. Weitere Beispiele sind das Khellin,⁸⁰ das Angelicin, Sphondin, Heratomin und das Thiosphondin.⁸¹ Neben der Synthese von Naturstoffen bietet die Benzanellierung auch einen Zugang zu gespannten Systemen wie Cyclophanen,⁸² Helicen⁸³ oder verdrillten metallkomplexierten Chrysenen.⁸⁴ Im allgemeinen erfolgt die [3+2+1]-Benzanellierung in Lösung unter thermischen Bedingungen, sie kann jedoch auch photochemisch,⁸⁵ mittels Ultraschall oder unter Dry-State-Adsorption-Bedingungen⁸⁶ durchgeführt werden. Allerdings ist es bei Verwendung dieser alternativen Reaktionsaktivierungen nicht möglich, den Metall-kordinierten hydrochinoiden Aromaten zu isolieren. Sie ermöglichen häufig den Zugang zu Systemen, bei denen die thermische Aktivierung versagt.

Die Vorstellung über den Mechanismus der Benzanellierung an Chromcarbenkomplexen wird gestützt durch die Isolierung zahlreicher Zwischenstufen sowie durch mannigfaltige spektroskopische, kinetische und theoretische⁸⁷ Untersuchungen (Schema 7).

⁷⁷ M.F. Semmelhack, J.J. Bozell, L. Keller, T. Sato, E.J. Spiess, W.D. Wulff, A. Zask, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5803.

⁷⁸ W.D. Wulff, P.C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 434; K.H. Dötz, M. Popall, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5797; K.H. Dötz, M. Popall, *J. Organometallic Chem.* **1985**, 291, C1; K.H. Dötz, W. Sturm, M. Popall, J. Riede, *J. Organometallic Chem.* **1985**, 277, 257; K.H. Dötz, M. Popall, K. Ackermann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 909; K.H. Dötz, M. Popall, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1220; W.D. Wulff, Y.-C. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 1312; K.H. Dötz, M. Popall, G. Müller, K. Ackermann, *J. Organometallic Chem.* **1990**, 383, 93.

⁷⁹ K.H. Dötz, M. Popall, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 665.

⁸⁰ A. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5823.

⁸¹ W.D. Wulff, J.S. McCallum, F.A. Kung, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7419.

⁸² Steffen Mittenzwey, Dissertation **2002**.

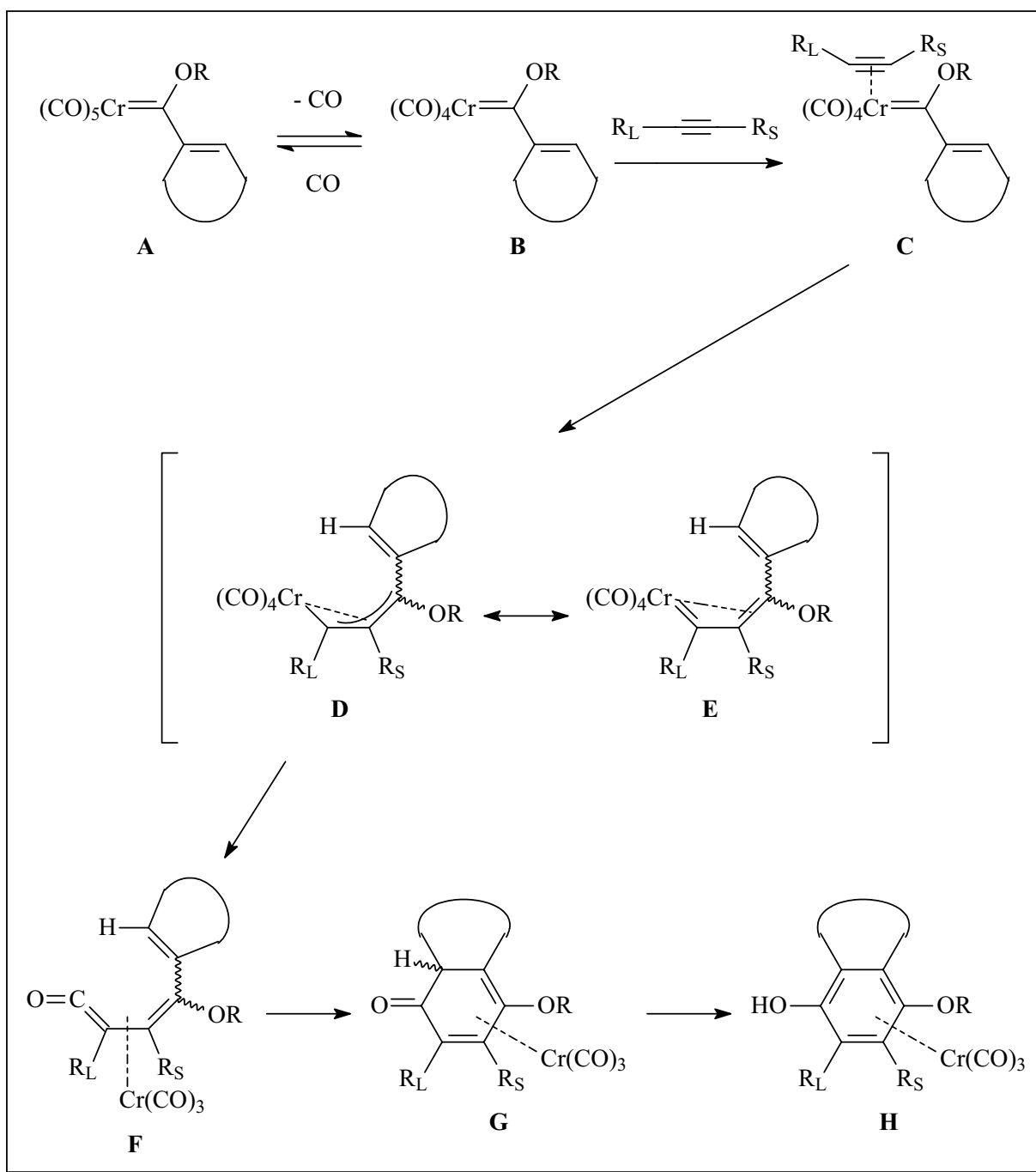
⁸³ Jochen Schneider, Diplomarbeit, Bonn, **1999**.

⁸⁴ F. Hohmann, S. Siemoneit, M. Nieger, S. Kotila, K.H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 853; M. Seesko, Dissertation, Bonn, **1999**.

⁸⁵ K.S. Chang, G.A. Peterston, T.A. Brandvold, K.L. Faron, C.A. Challenger, C. Hyldahl, W.D. Wulff, *J. Organometallic Chem.* **1987**, *334*, 9; B. Weyerhausen, K.H. Dötz, *Synlett* **1999**, *2*, 231; C.A. Merlic, D. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7418; C.A. Merlic, D. Xu, B.G. Gladstone, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 538; C.A. Merlic, E.E. Burns, D. Xu, S.Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8722.

⁸⁶ J.P.A. Harrity, W.J. Kerr, D. Middlemiss, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5565.

⁸⁷ H. Fischer, P. Hofmann, *Organometallics* **1999**, *18*, 2590; P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 940; P. Hofmann, M. Hämmerle, G. Unfried, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 769; M.M. Gleichmann, K.H. Dötz, B.A. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10551; J. Möllmann, G. Frenking, K.H. Dötz, unveröffentlichte Ergebnisse; M.L. Waters, M.E. Bos, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6403.



Schema 7 : Mechanismus der [3+2+1]-Benzanellierung

(R_S = kleiner Rest, R_L = großer Rest)

Kinetische Studien⁸⁸ haben gezeigt, daß der erste Schritt, die Bildung des 16 VE-Metallkomplexes **B** durch den reversiblen Verlust eines CO-Liganden aus der Sphäre des Pentacarbonylchromkomplexes **A**, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellt. Die vakante Koordinationsstelle am Zentralmetall wird anschließend von einem Alkin unter Ausbildung eines Tetracarbonyl-Alkin-Carbenkomplexes **C** besetzt. Die

⁸⁸ H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl, K.H. Dötz, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1355; C.P. Casey, M.C. Cesa, *Organometallics* **1982**, 1, 87.

Isolierung dieser Zwischenstufe gelang bisher nur in Form von Chelatkomplexen aus *ortho*-Alkinaryl-Carbenkomplexen mit Chrom als Zentralmetall.⁸⁹ Aufgrund kristallographischer und spektroskopischer Daten kann man nur von einer schwachen Wechselwirkung zwischen Alkin und Metall sprechen. Die nachfolgende Insertion des Alkins in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung führt zur Bildung des Tetracarbonylchrom- η^3 -allyliden-Komplexes **D** bzw. der η^3 -Vinyl-Spezies **E**,⁹⁰ welche ein CO-Molekül in die Metall-Carben-Bindung inseriert, wodurch der η^4 -Vinylketen-Komplex **F** gebildet wird.⁹¹ Eine entsprechende Zwischenstufe konnte für den Fall der Verwendung des Bis(trimethylsilyl)ethins als Alkinkomponente isoliert und röntgenspektroskopisch untersucht werden.⁹² Dieser cyclisiert zu einem η^4 -Cyclodienon-Komplex **G**,⁹³ der durch nachfolgende 1,3-H-Verschiebung unter Aromatisierung zu einem Tricarbonyl[η^6 -hydrochinon]chrom(0)-Komplex **H** führt. 1994 gelang es, einen Cyclohexadienon-Molybdän-Komplex zu isolieren.⁹⁴ Die Insertion des Alkins erfolgt regioselektiv, wobei der sterisch anspruchsvollere Substituent R_L bevorzugt in die Nachbarschaft zur entstehenden Hydroxyfunktion eingebaut wird.⁹⁵ Diese Regioselektivität ist bei terminalen Alkinen am größten, während interne Alkine ein Gemisch beider regioisomerer Hydrochinone bilden. Für das 2-Pentin findet man beispielsweise ein Verhältnis von ca. 2 : 1.⁹⁶ Am Beispiel der Stannylacetylene kann eindrucksvoll gezeigt werden, daß die Orientierung des Alkinbausteins im Produkt nicht ausschließlich durch sterische Einflüsse gesteuert wird.⁹⁷ Sie reagieren ausschließlich mit entgegengesetzter Regiochemie, so daß die Stannylgruppe in der [3+2+1]-Benzanellierung anscheinend sehr viel „kleiner“ als das Proton erscheint (Schema 8). Diese inverse Regioselektivität kann auch durch eine intramolekulare Reaktionsführung erreicht werden.⁹⁸

⁸⁹ K.H. Dötz, T. Schäfer, F. Kroll, K. Harms, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1257; K.H. Dötz, S. Siemoneit, F. Hohmann, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **1999**.

⁹⁰ J. Barluenga, F. Aznar, A. Martin, S. García-Granda, A. Pérez-Carreño, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11191.

⁹¹ B.A. Anderson, W.D. Wulff, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8615; E. Chelain, A. Parlier, H. Rudler, J.C. Daran, J. Vaissermann, *J. Organometallic Chem.* **1991**, 419, C5.

⁹² K.H. Dötz, B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 1449; K.H. Dötz, J. Mühlemeier, *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 2023.

⁹³ Diastereoselektive Synthese von Cyclohexadienonen mit chiralen Alkinen: R.P. Hsung, J.F. Quinn, B.A. Weisenberg, W.D. Wulff, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, *Chem. Commun.* **1997**, 615.

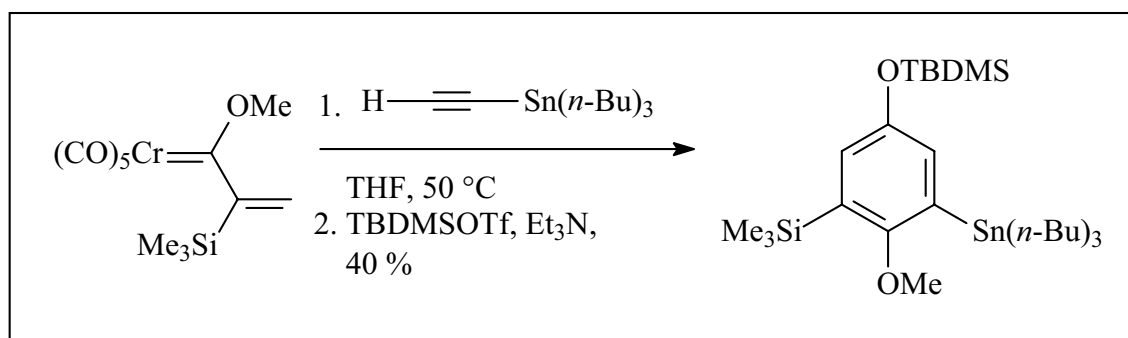
⁹⁴ W.D. Wulff, B.M. Bax, T.A. Brandvold, K.S. Chan, A.M. Gilbert, R.P. Hsung, *Organometallics* **1994**, 13, 102.

⁹⁵ A. Yamashita, A. Troy, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3471.

⁹⁶ K.H. Dötz, J. Mühlemeier, U. Schubert, O. Orama, *J. Organometallic Chem.* **1983**, 247, 187; W.D. Wulff, P.-C. Tang, J.S. McCallum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 7677; W.D. Wulff, K.-S. Chang, P.-C. Tang, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2293.

⁹⁷ S. Chamberlain, M.L. Waters, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3113.

⁹⁸ M.F. Gross, M.G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10921; B.L. Balzer, M. Catanoue, M.G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8735.



Schema 8: Stannylacetylene in der [3+2+1]-Benzanellierung

Ein häufig diskutierter Aspekt der [3+2+1]-Benzanellierung ist die Produktselektivität der Reaktion. Unter Variation der Reaktionsparameter wie der Temperatur, der Konzentration der einzelnen Edukte, des Lösungsmittels sowie des Substitutionsmusters des Carbenkomplex-Liganden oder des Zentralmetalls⁹⁹ erhält man neben 6-Ringprodukten häufig andere Verbindungen, bei denen es sich in den meisten Fällen um Indenderivate, d. h. 5-Ring-Produkte handelt.

Aminocarbenkomplexe der Metalle der 6. Nebengruppe reagieren fast ausschließlich unter Cyclopentanellierung zu Indenderivaten. Die im Vergleich zum Sauerstoff höhere Donorfähigkeit des Stickstoffs führt zu einer stärkeren Metall-Carbonyl-Rückbindung, was die Insertion des CO-Liganden erschwert, so daß die angenommene Tetracarbonylchromvinylcarben-Zwischenstufe (E Schema 7) unter Ringschluß zum Indenderivat als Hauptprodukt reagiert. Die intramolekulare Variation mit einer an eine Aminogruppe gebundene Alkinfunktionalität führt zum Indolderivat.¹⁰⁰ Reduziert man jedoch die π -Donoreigenschaften des Stickstoffs durch elektronenziehende Gruppen wie Acylgruppen,¹⁰¹ oder setzt elektronenarme Alkine ein,¹⁰² so beobachtet man als Hauptreaktion wiederum die Bildung des 6-Ring-Derivates.

Ebenfalls im Sinne einer [3+2+1]-Benzanellierung reagieren Acetoxy-¹⁰³ sowie Thiocarbenkomplexe, die mit Lewis-Säuren aktiviert werden.¹⁰⁴

⁹⁹ T.A. Brandvold, W.D. Wulff, A.D. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1645; H.C. Foley, L.M. Strubinger, T.S. Targos, G.L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3064.

¹⁰⁰ K.H. Dötz, T.O. Schäfer, K. Harms, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 188; T. Leese, K.H. Dötz, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 623; K.H. Dötz, T. Leese, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, 134.

¹⁰¹ D.B. Grotjahn, K.H. Dötz, *Synlett* **1991**, 381.

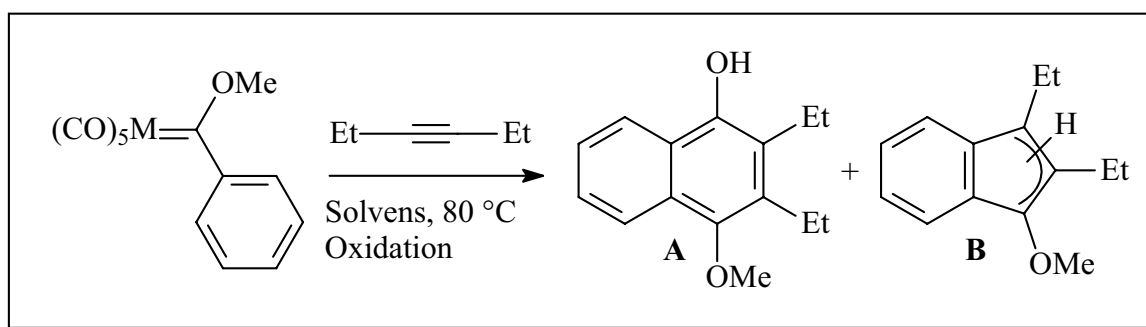
¹⁰² J. Barluenga, F. Aznar, I. Gutiérrez, A. Martín, S. García-Granda, M. Amapara Llorca-Baragaño, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1314.

¹⁰³ A. Yamashita, T. Ohishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1187.

¹⁰⁴ K.H. Dötz, V. Leue, *J. Organometallic Chem.* **1991**, *407*, 337.

Alkoxygruppen in *ortho*- oder *para*-Stellung eines Phenylsubstituenten terminaler oder interner Alkine bewirken einen erhöhten Anteil an 5-Ring-Produkt, was auf elektronische Effekte zurückzuführen ist.¹⁰⁵

Im allgemeinen beobachtet man bei der Reaktion von Alkenyl- oder Aryloxycarbenkomplexen des Chroms mit Alkinen in etherischen Lösungsmitteln keine Cyclopentanellierung.¹⁰⁶ Eingehende Untersuchungen über Lösungsmiteleinflüsse auf die Chemo Selektivität der Carbenanellierung (Schema 9) ergaben, daß terminale Alkine unabhängig vom Solvens zu hydrochinoiden Verbindungen reagieren, während interne Alkine in polaren und bzw. oder koordinierenden Lösungsmitteln bevorzugt zum Indenderivat cyclisieren, während in unpolaren Solventien fast ausschließlich Benzanellierungsprodukte gebildet werden.¹⁰⁷ Aufgrund einer großen Reihe von Ausnahmen bleibt eine Vorhersage über die Produktverteilung schwierig.¹⁰⁸



Solvens	Carbenkomplex	Ausbeute (%)	A	B	C ¹⁰⁹
Benzen	0.1 M	99	> 99.3	< 0.7	0
THF	0.1 M	97	98.7	1.3	0
MeCN	0.1 M	64	50.0	39.0	11.0

Schema 9 : Lösungsmiteleinfluß auf die Produktverteilung in der Benzanellierung

Wie bereits erwähnt, cyclisieren Alkoxyarylcarenkomplexe des Chroms in etherischer Lösungsmitteln fast ausschließlich unter Bildung des Hydrochinons, während bei der Umsetzung der entsprechenden Molybdän- bzw. Wolframcarbenkomplexen¹¹⁰ bevorzugt die

¹⁰⁵ M.E. Bois, W.D. Wulff, R.A. Miller, S. Chamberlain, T. Brandvold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9293.

¹⁰⁶ Der Anteil an Inden ist bei Arylsubstituenten höher als bei den Alkenylsubstituenten.

¹⁰⁷ W.D. Wulff, B.M. Bax, T.A. Brandvold, K.S. Chan, A.M. Gilbert, R.P. Hsung, *Organometallics* **1994**, 13, 102.

¹⁰⁸ K.H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 140, 177.

¹⁰⁹ Cyclobutanon-Derivat.

¹¹⁰ N. Hoa, Tran Huy, P. Lefloch, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, 303.

Cyclopentanellierungsprodukte entstehen. Im Falle des Molybdäns tritt sogar vorzugsweise Furanbildung auf (Schema 10).¹¹¹ Diese Beobachtung wird durch eine stärkere Metall-Carbonyl-Rückbindung erklärt ($\Delta H_{W-C} = 178$, $\Delta H_{Cr-C} = 108$ [kJmol⁻¹]), die den Einbau des CO-Liganden zum resultierenden Vinylketen (E Schema 7) erschwert. Eine Ausnahme findet man auch hier in der selektiven [3+2+1]-Benzanellierung von Molybdänalkenylcarbenkomplexen mit terminalen Alkinen.¹¹²

Metall	Ausbeute (%)	A	B	D ¹¹³
Chrom	97	> 99.3	< 0.7	0
Molybdän	95	6.3	77.9	15.8
Wolfram	95	3.2	90.5	6.3

Schema 10 : Einfluß des Zentralmetalls auf die Produktverteilung bei der Benzanellierung

1994 wurde von *W. D. Wulff* der Begriff des „allochemischen Effekts“ eingeführt. Er beschreibt die Abhängigkeit der Produktverteilung von der Konzentration des Alkins. Er konnte zeigen, daß eine höhere Konzentration an Alkin die 6-Ring-Bildung begünstigt. Es wird angenommen, daß eine mehrfache Koordination des Alkins an das Zentralmetall als „Dummy“-Ligand die CO-Insertion beschleunigt und somit die Ausbeute an Hydrochinon erhöht.

Die im Verlauf der Benzanellierung durch die Koordinierung des Tricarbonylchrom-Fragments an das neu entstandene hydrochinoide oder naphthochinoide System erhaltenen Verbindungen sind für die organische Chemie aufgrund ihres breiten Synthespektrums von großem Interesse.¹¹⁴ Allerdings ist die primär entstandene Hydroxyform sehr empfindlich gegenüber Temperatur und Luft. Beispielsweise durch Veretherung der Hydroxyfunktion wird diese Verbindungsklasse stabilisiert und somit leichter handhabbar.

¹¹¹ K.H. Dötz, H. Larbig, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 405, C38; K.H. Dötz, H. Larbig, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 579; D.F. Harvey, E.M. Grenzer, P.K. Ganzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6719.

¹¹² J.A. Connor, *Top. Curr. Chem.* **1977**, 71, 71.

¹¹³ Furanderivat.

¹¹⁴ L.S. Hegedus, in *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, **1995**, 275; M.F. Semmelhack, in: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, Pergamon Press, New York, **1995**, 979; M.F. Semmelhack, in: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, Pergamon Press, New York, **1995**, 1017; S.G. Davies, T.D. McCarthy, in: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, Pergamon Press, New York, **1995**, 1039.

Durch die Komplexierung des Tricarbonylchrom-Fragmentes an aromatische Systeme wird deren Reaktionsverhalten entscheidend beeinflusst (Abb. 4). Dieses wird seit geraumer Zeit erfolgreich in der Aromatenchemie genutzt.¹¹⁵

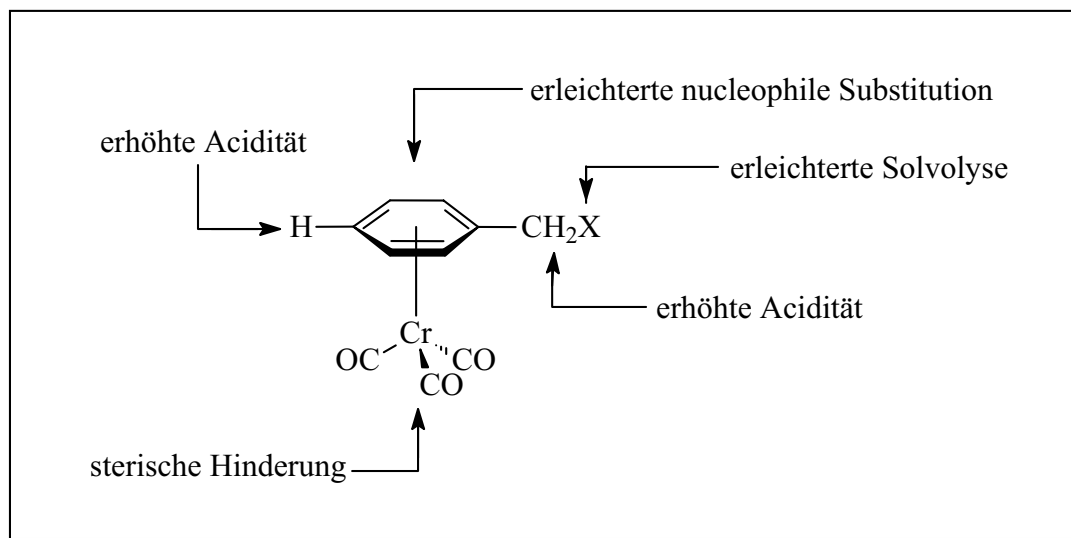


Abbildung 4 : Reaktionsverhalten von Tricarbonylchrom(0)-Aren-Komplexen

Das elektronenziehende Tricarbonylchrom-Fragment erhöht die Acidität der aromatischen¹¹⁶ sowie der benzylicchen Wasserstoffatome und erleichtert die nukleophile Addition¹¹⁷ und Substitution am Aromaten. Weiterhin sind unsymmetrisch 1,2- oder 1,3-disubstituierte Tricarbonylchrom(0)-komplexierte Arene planar chiral. Die sterisch anspruchsvolle Metalleinheit besitzt einen stereodifferenzierenden Einfluß auf die Reaktionen an dem aromatischem System wie auch an den Aren-Seitenketten. Neben der klassischen Racematspaltung¹¹⁸ können enantiomerenreine Tricarbonylchrom(0)-Aren-Komplexe auch durch asymmetrische Synthesen dargestellt werden.¹¹⁹

Weiterhin bietet die [3+2+1]-Benzanellierung einen Zugang zu diastereomerenreinen Tricarbonylchrom-Komplexen. Entscheidend für die Konfiguration des entstehenden Komplexes ist der Schritt von **C** nach **D** im Schema 7. Um eine gute asymmetrische Induktion auszuüben, muß sich die chirale Information in räumlicher Nähe zum Metallfragment

¹¹⁵ B. Schmell, G. Bernardinelli, E.P. Kündig, *Synlett* **1999**, 3, 348.

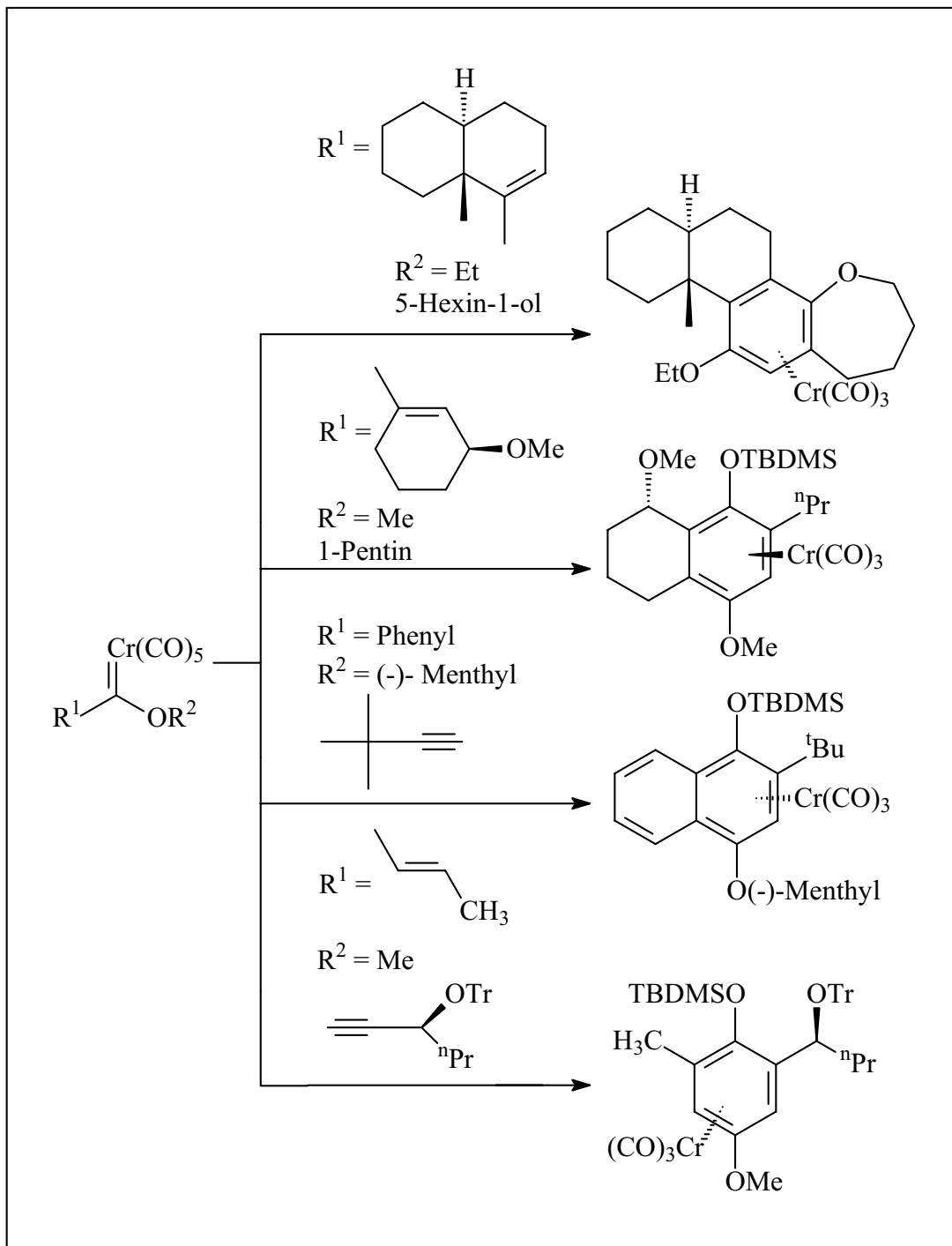
¹¹⁶ A. Longen, M. Nieger, K. Ariola, K.H. Dötz, *Organometallics* **1998**, 17, 1538; A. Sako, *Organometallics* **1999**, 18, 4390.

¹¹⁷ J. Schulz, M. Nieger, F. Vögtle *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2797.

¹¹⁸ A. Solladié-Cavallo, G. Solladié, E. Tsamo, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4189; S.G. Davies, C.L. Goodfellow, *J. Chem. Perkin Trans. I* **1989**, 192.

¹¹⁹ H.-G. Schmalz, B. Millies, J.W. Bats, G. Dürner, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 640; S.G. Davies, C.L. Goodfellow, *J. Chem. Perkin Trans. I* **1990**, 393; E.P. Kündig, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5599; C. Baldoli, P. DelBruttero, E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagni, M. Torchio, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7943; M. Uemura, R. Miyoka, N. Nakayama, M. Shino, Y. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1238.

befinden. Prinzipiell bieten sich hierfür drei Möglichkeiten. Neben dem Einsatz optisch aktiver Alkine lässt sich einer der Carben-Liganden oder aber das Metall¹²⁰ selbst chiral modifizieren. In der ersten asymmetrischen Carbenanellierung wurde ein Alkenylcarbenkomplex mit sterisch anspruchsvollen Propargylethern cyclisiert.



Schema 11 : Diastereoselektive Benzanellierung

¹²⁰ K.H. Dötz, D. Böttcher, M. Jendro, *Inorg. Chem. Acta* **1994**, 222, 291.

Je nach Größe der Schutzgruppe des Alkohols kann mit dieser Methode ein Diastereomerenverhältnis von bis zu 96 : 4 erreicht werden (Schema 11).¹²¹ Der Einsatz zuckerfunktionalisierter Alkine lieferte bislang nur sehr geringe Diastereomerenüberschüsse (maximal 11 % de).¹²²

Durch Lokalisierung der chiralen Information in der ungesättigten Seitenkette des Carbenliganden konnte ein Diastereomerenüberschuß bis zu 90 % im Falle der Cyclohexenylcarbenkomplexe¹²³ bzw. bei der Synthese eines Metall-modifizierten Benzoepinderivates sogar nur ein Diastereomer erhalten werden (Schema 11).¹²⁴

Der Einbau eines chiralen Auxiliars in die Heteroatom-Seitenkette eröffnet den Weg zur Synthese einer Vielzahl an optisch aktiven Carbenkomplexen. Die hierfür einsetzbaren Verbindungen, wie Zucker oder Terpene, können enantiomerenrein dem „chiral pool“ entnommen werden und müssen dafür nicht erst aufwendig synthetisiert werden. Schließlich lassen sich die optisch aktiven Alkohole relativ leicht als Alkoxy substituenten in die entsprechenden Alkoxy carbenkomplexe einführen. So erhält man bei der Benzanellierung eines (-)-Menthyl-substituierten Carbenkomplexes Diastereomerenüberschüsse bis zu 82 %.¹²⁵ E. Janes findet bei der Anellierung zuckerfunktionalisierter ungesättigter Alkoxy carbenkomplexe mit zuckerfunktionalisierten Alkinen Selektivitäten von 43 % bis zu 88 % d.e..¹²⁶

4. Haptotrope Wanderung des Tricarbonylchrom(0)-Fragmentes entlang der Ebene des Arengerüstes.

Unter haptotroper Wanderung in Koordinationsverbindungen versteht man den Koordinationswechsel des Organometall-Fragmentes von einem Ring des Arenliganden zu einem anderen. C. Stinner untersuchte die haptotrope Umlagerung bei optisch aktiven Tricarbonylchrom-Komplexen und stellte fest, daß die unter thermodynamischen

¹²¹ W.D. Wulff, R.P. Hsung, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6449; W.D. Wulff, *Chem. Commun.* **1997**, 615.

¹²² D. Paetsch, Diplomarbeit **1996**, Bonn.

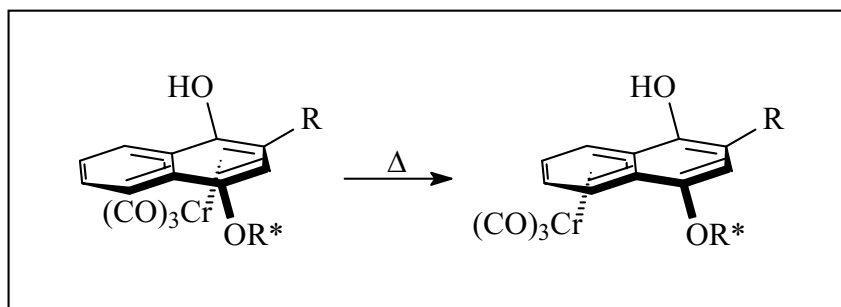
¹²³ R.P. Hsung, W.D. Wulff, C.A. Challanger, *Synthesis* **1996**, 773.

¹²⁴ R.L. Beddoes, J.D. King, P. Quale, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3027.

¹²⁵ K.H. Dötz, C. Stinner, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2535; K.H. Dötz, C. Stinner, *Tetrahedron Asym.* **1997**, *8*, 1751.

¹²⁶ E. Janes, K.H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 251; E. Janes Dissertation, Bonn **2002**.

Bedingungen verlaufende Umlagerung intramolekular verläuft, auch bei hohen Temperaturen in koordinierenden Lösungsmitteln wie Di-*n*-butylether (Schema 12).¹²⁷



Schema 12 : Intramolekulare haptotrope Wanderung des Tricarbonylchrom(0)-Fragmentes.

5. Axial chirale Verbindungen in der organischen Chemie

Axial chirale Verbindungen¹²⁸ sind nicht nur wie BINAP,¹²⁹ als Liganden in der asymmetrischen Synthese,¹³⁰ sondern auch in Form biologisch aktiver Verbindung¹³¹ von besonderem Interesse. Die Biarylachse ist zentrales Element einer großen Fülle von Naturstoffen unterschiedlichster biologischer Aktivität und biosynthetischer Herkunft. Als Beispiel sollen hier das Steganon,¹³² Vancomycin,¹³³ und ein Naphthyltetrahydroisochinolin-Alkaloid¹³⁴ aufgeführt (Abb. 5).

¹²⁷ C. Stinner, Dissertation **1996**, Bonn; T.A. Albright, P. Hoffmann, R. Hoffmann, C.P. Lillycap, P.A. Dobosch, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3396.

¹²⁸ C. Rosini, L. Raffaelli, P. Salvadori, *Synthesis* **1992**, 503; L. Pu, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2405.

¹²⁹ R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 325; Y. Uzumi, A. Tanahashi, S.-Y. Lee, T.J. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1945; Y. Uozumi, N. Suzuki, A. Ogiwara, T. Hayashi, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4293; R. Noyori, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 187.

¹³⁰ S.P. Stanforth, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263; G. Bringmann, W. Walter, W. Weirich, in *Methods of Organic Chemistry* (Houben-Weyl), 4th edn., G. Helmchen, R.W. Hoffmann, J. Mulzer, W. Schaumann (Eds.), Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**, E21a, 567; G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1006; I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH Publisher, New York, **1993**; J.D. Morrison, (Ed.) *Asymmetric Synthesis*, Academic Press, London, **1983-1985**, Vol. 1-5; J.K. Whitesell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1581; J. Seyden-Penne, *Chiral Auxiliaries and Ligands in Asymmetric Synthesis*, Wiley, New York, **1995**; M. Nógrády, *Stereoselective Synthesis*, VCH, Weinheim, **1995**; G. Procter, *Asymmetric Synthesis*, Oxford University Press, Oxford, **1996**; K. Mikami, M. Terada, T. Korenaga, Y. Matsumoto, M. Ueki, R. Angelaud, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3676; M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1290.

¹³¹ G.I. Nonaka, I. Nishioka, M. Nishizawa, T. Yamagishi, Y. Kashiwada, G.E. Dutschman, A.J. Bodner, R.E. Kilkuskie, T.C. Cheng, K.-H. Lee, *J. Nat. Prod* **1990**, *53*, 587; H. Okamura, A. Mimura, Y. Yakou, M. Niwano, Y. Takahara, *Photochemistry* **1993**, *33*, 557; S. Zbaida, Y. Du, D. Shannon, D. Laudicina, C.M. Thonoor, K. Ng, N. Blumenkrantz, J.E. Patrick, M.N. Cayen, R. Friary, V. Seidl, T.-M. Chan, B. Pramanik, M. Spangler, A.T. McPhail, *Biopharmaceutics & Drug Disposition* **1998**, *19*, 332; R.J. Friary, M. Spangler, R. Osterman, L. Schulman, J.H. Schwerdt, *Chirality*, **1996**, *8*, 364.

¹³² S.M. Kapchan, R.W. Britton, M.F. Ziegler, C.J. Gilmore, C.J. Restivo, R.J. Bryan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1335.

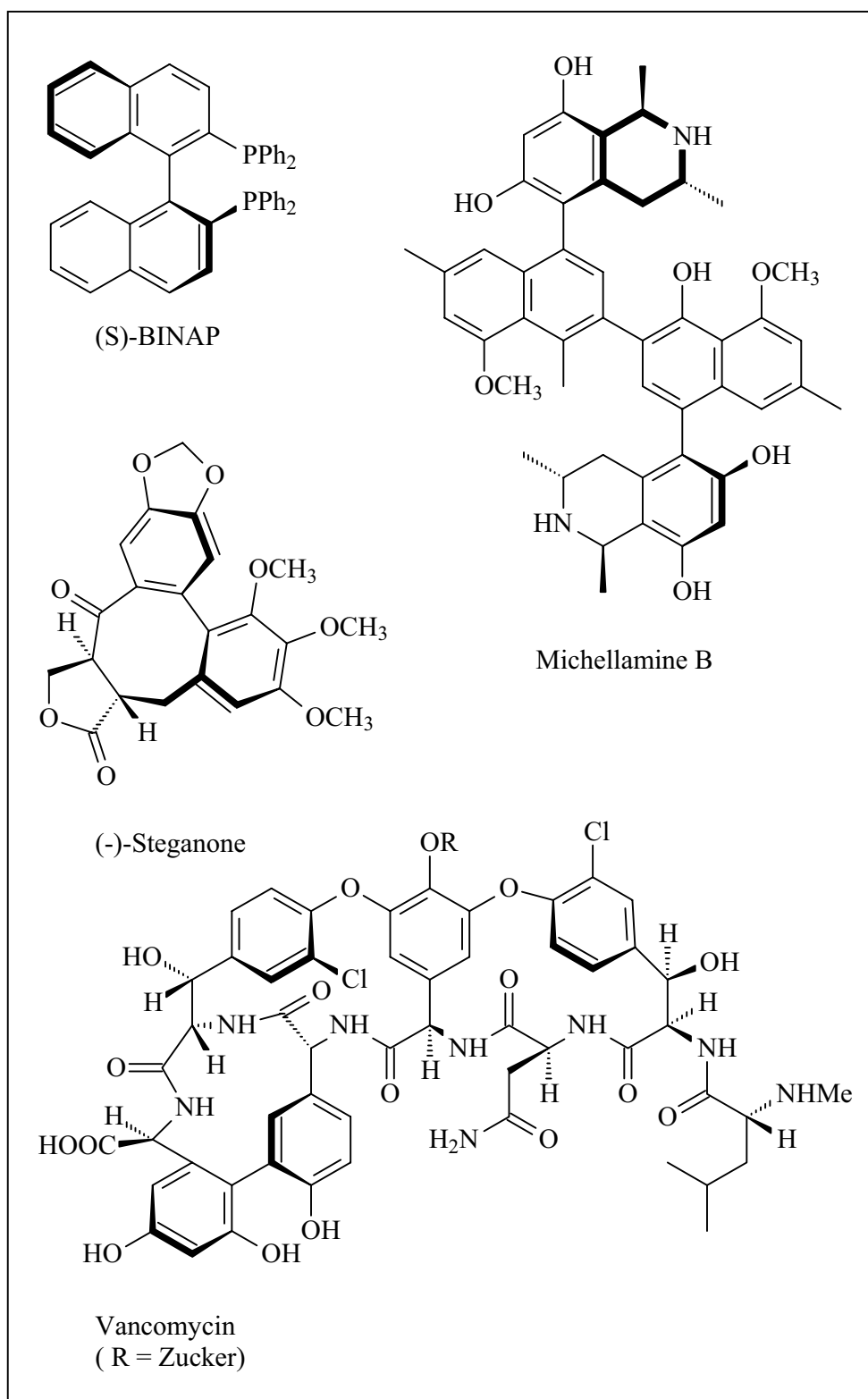


Abbildung 5 : Beispiel axialer chiraler Verbindungen.

¹³³ K.C. Nicolaou, C.N.C. Boddy, S. Bräse, N. Winssinger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2230; A.J. Zhang, K. Burgess, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 666; D.A. Evans, C.J. Dinsmore, P.S. Watson, M.R. Wood, T.I. Richardson, B.W. Trotter, J.L. Katz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2868.

¹³⁴ H.B. Lipshutz, J.M. Keith, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3530; H.B. Lipshutz, J.M. Keith, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3743; G. Bringmann, F. Pokorny, in *The Alkaloids*, Vol. 46, G.A. Cordell (Ed.), New York, **1995**, 127; G. Bringmann, G. Francois, L. Akè Assi, J. Schlauer, *Chimica* **1998**, *52*, 18.

Aus diesem Grund ist die Entwicklung der stereoisomerenreinen Synthesen axial-chiraler Biarylsysteme in den letzten Jahren immer mehr in den Brennpunkt der Chemie gerückt.¹³⁵ Eine häufig angewandte Synthesemethode ist die nucleophile aromatische Substitution,¹³⁶ aber auch *Ullmann*-analoge intra-¹³⁷ und intermolekulare¹³⁸ Kupplungsreaktionen mit chiralen Auxiliaren werden oft beschrieben. Wie die oben aufgeführten Methoden führte der Versuch der asymmetrischen katalysierten Biaryl-Kupplung, bei der die chirale Induktion über Phosphin-Liganden eingebracht wird, nur in speziell ausgewählten Fällen zu guten Ergebnissen.¹³⁹ In den letzten Jahren wurde auch den Nicht-Biaryl-Atropisomeren als Auxiliare oder Liganden in der asymmetrischen Synthese ein stetig wachsendes Interesse entgegengebracht.¹⁴⁰

Eine interessante Methode, neue axial chirale Bindungen zu formen, ist die asymmetrische Ringöffnung von achiralen Lactonen und Ethern. Man bedient sich bei der gezielten Synthese hochgradig gehinderter Biaryle der Ether- oder Ester-artige Hilfsbrücke, um die Arene in eine für die intramolekulare Kupplung günstige Nähe zu bringen, und öffnet mit einem chiralen Reagenz.¹⁴¹ Dies führt zu hervorragenden Enantioselektivitäten, beinhaltet aber eine enorme Einschränkung des Substitutionsmusters der resultierenden Biaryle. Eine Verknüpfung von

¹³⁵ Reviews : G. Bringmann, R. Walter, R. Weinreich, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 106; H.J. Altenbach, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1988**, *36*, 1324; K.A. Lutomski, A.I. Meyers, *Asymmetric Synthesis via Chiral Oxazolines In Asymmetric Synthesis*, J.D. Morrison (Ed.), Academic Press, Inc.: New York, **1984**, Vol. 3, 213; T.G. Gant, A.I. Meyers, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 2297.

¹³⁶ A.I. Meyers, K.A. Lutomski, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 879; H. Moorlang, A.I. Meyers, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6989; A.M. Warshawsky, A.I. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8090; M. Shindo, K. Koga, K. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8732.

¹³⁷ S. Miyano, H. Fukusima, S. Hanada, H. Ito, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3249; S. Miyano, S. Hanada, H. Ito, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1943; S. Miyano, M. Tobita, S. Hanada, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3522; B.H. Lipshutz, Z.-P. Liu, F. Kayser, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5567.

¹³⁸ T.D. Nelson, A.I. Meyers, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3061; *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2577; *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3259; A.P. Degnan, A.I. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 2762.

¹³⁹ T. Kamikawa, T. Hayashi, *Tetrahedron* **1999**, 3455; T. Hayashi, K. Hayashizaki, T. Kiyoi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8153; T. Hayashi, S. Niizuma, T. Kamikawa, N. Suzuki, Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9101.

¹⁴⁰ J. Clayden, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 986; D.P. Curran, G.R. Hale, S.J. Geib, A. Balog, Q.B. Cass, A.L.G. Degani, M.Z. Hernandez, L.C.G. Freitas, *Tetrahedron Asym.* **1997**, *8*, 3955; J.P. Clayden, L.W. Lai, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2755; D.P. Curran, H. Qi, S.J. Geib, N.C. DeMello, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3131; A. Ohno, M. Kashiwagi, Y. Ishihara, S. Ushida, S. Oka, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 961; P.M.T. de Kok, L.M. van Lier, J.A.J.M. Vekemans, H.M. Buck, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1313; J. Clayden, N. Westlund, F.X. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5577.

¹⁴¹ G. Bringmann, A. Wuzik, M. Breuning, P. Henschel, K. Peters, E.-M. Peters, *Tetrahedron Asym.* **1999**, *10*, 3025; G. Bringmann, H. Reuscher, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1725; G. Bringmann, M. Breuning, S. Tasler, *Synthesis* **1999**, 525; G. Bringmann, M. Breuning, S. Tasler, H. Endress, C.L. J. Ewers, L. Göbel, K. Peters, E.-M. Peters, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *5*, 3029; ; G. Bringmann, M. Breuning, *Tetrahedron Asym.* **1999**, *10*, 385; G. Bringmann, B. Schöner, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, *Liebigs. Ann. Chem.* **1994**, 439; J. Bao, W.D. Wulff, J.B. Dominy, M.J. Fumo, E.B. Grant, A.C. Rob, M.C. Whitcomb, S.-M. Yeung, R.L. Ostrader, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3392; T. Takada, M. Arisawa, M. Gyoten, R. Hamada, H. Tohma, Y. Kita, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7698.

planarer und axialer Chiralität führte G. Bringmann über die Kupplung zweier *ansa*-Cyclophane (Abb. 6) durch.¹⁴²

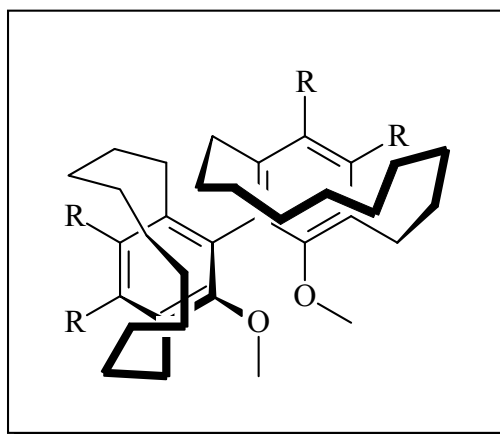
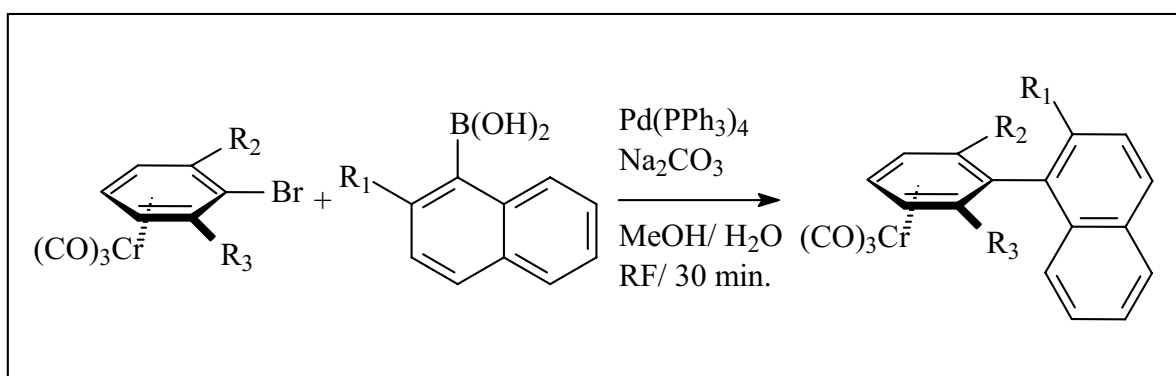


Abbildung 6 : Bis-[10]-paracyclophan

Eine mögliche Route der enantioselektiven Biarylsynthese, welche nicht die bei der nukleophilen Substitutions-Methode üblich nötigen Alkoxy substituenten bedarf, bedient sich des stereodifferenzierenden Einflusses des Tricarbonylchrom-Fragments. So erweist sich die diastereoselektive *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung von Tricarbonylchrom-Aren-Komplexen mit Arylborsäuren und -estern als eine vielversprechende Methode, die gute Ausbeuten und hohe Diastereoselektivitäten liefert (Schema 13).¹⁴³



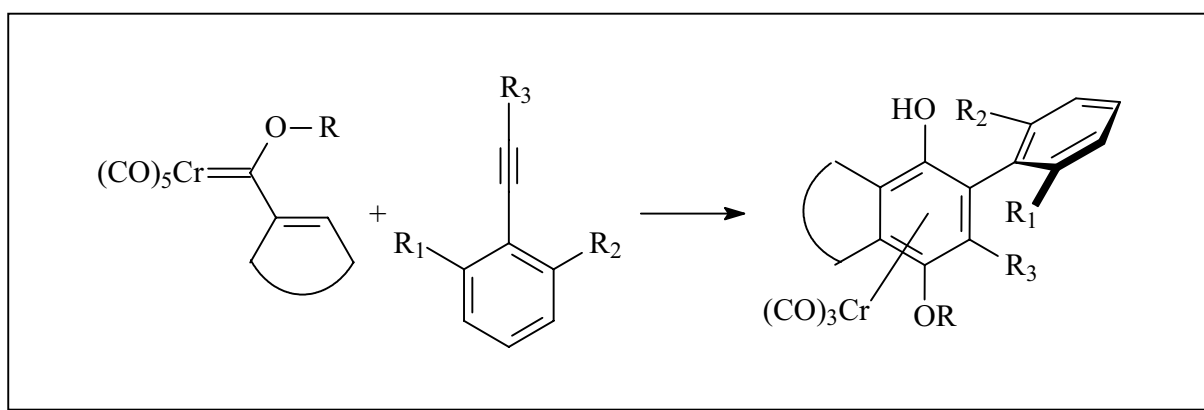
Schema 13 : *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung von Tricarbonylchrom(0)-Aren-Komplexen mit α -Naphthylborsäure

¹⁴² W. Tochtermann, D. Kuckling, C. Meints, J. Kraus, G. Bringmann, *Tetrahedron Asym.* **1999**, 10, 21.

¹⁴³ K. Kamikawa, M. Uemura, *Synlett* **2000**, 7, 938; H. Koide, M. Uemura, *Chirality* **2000**, 12, 352.

5.1 Die [3+2+1]-Benzanellierung in der Synthese axial chiraler Biaryle

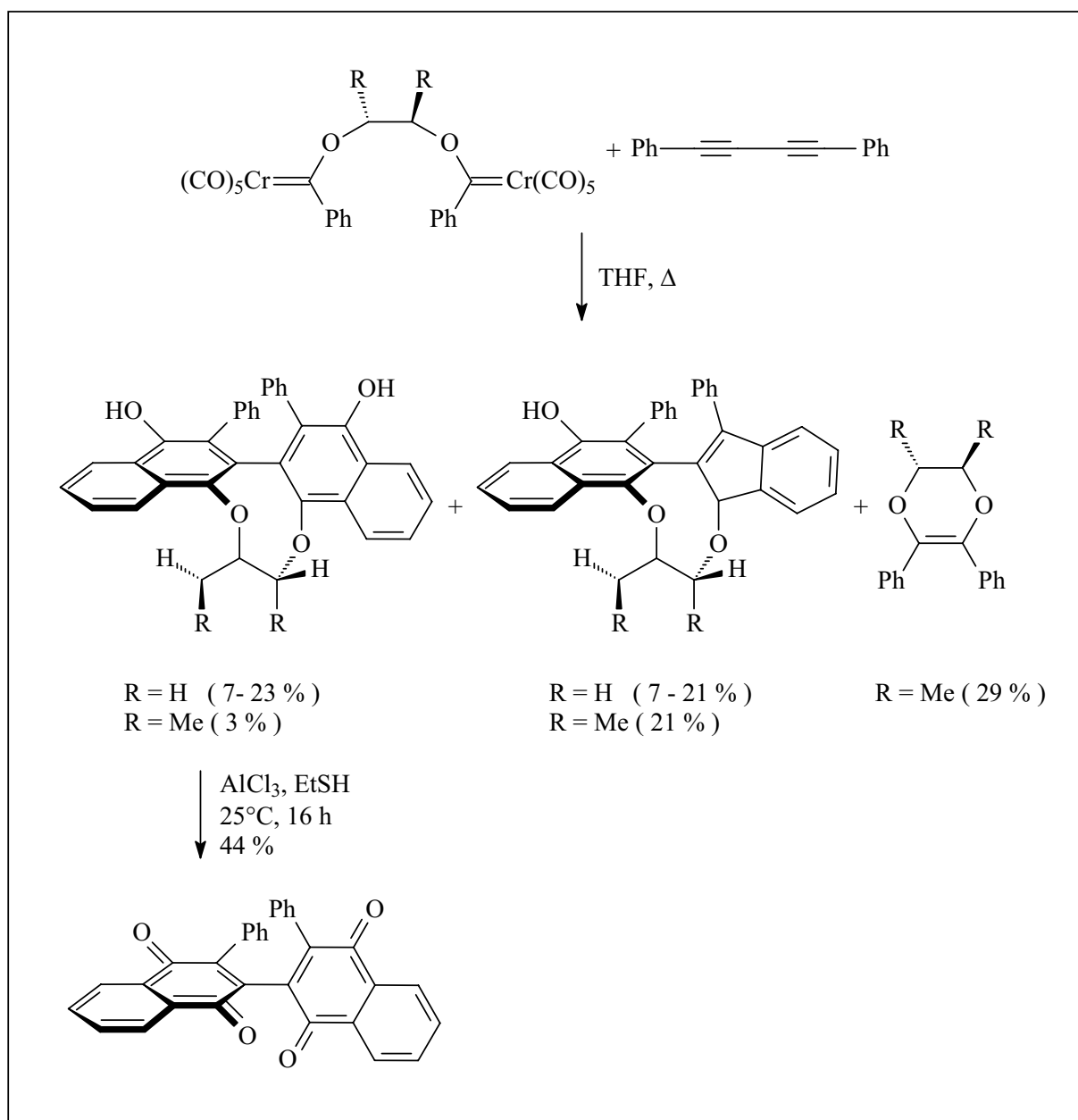
Setzt man in einer [3+2+1]-Benzanellierung einen α,β -ungesättigten Carbenkomplex mit einem arylsubstituierten Alkin um, so erhält man Biaryle (Schema 14). Unsymmetrisch substituierte Biaryle sind axial-chiral, wenn die freie Rotation um die Aryl-Aryl-Bindung gehindert ist. Man spricht dann von Atropisomerie. Durch die Komplexierung des Tricarbonylchrom(0)-Fragmentes an das neu entstandene Hydrochinon besitzt das primäre Anellierungsprodukt axiale und planare Chiralität.



Schema 14 : Biarylsynthese über die [3+2+1]-Benzanellierung

In Anlehnung an die Arbeiten von *Bringmann* wurden die ersten Versuche der diastereoselektiven Biarylsynthese über die [3+2+1]-Benzanellierung mit Diestern durchgeführt.¹⁴⁴ Mittels einer (2*R*, 3*R*)-Butan-2,3-dioxy-Brücke wurden zwei Phenylcarbenkomplexe verknüpft und der daraus resultierende Biscarbenkomplex mit Diphenylbutadiene umgesetzt. Die doppelte Anellierung liefert ein Gemisch aus dem 2,2'-Binaphthol und Indennaphthalen, deren Produktverteilung in hohem Maße von den Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Lösungsmitteln abhängt. Beide Verbindungen werden in isomerenreiner Form isoliert (Schema 15). Es war nicht möglich, den primär entstehenden Tricarbonylchrom-Komplex bzw. das Naphthochinon zu isolieren. Um die bestehende Diesterbrücke zu spalten, mußte man oxidativ aufarbeiten und gewann so das entsprechende axial chirale Chinon.

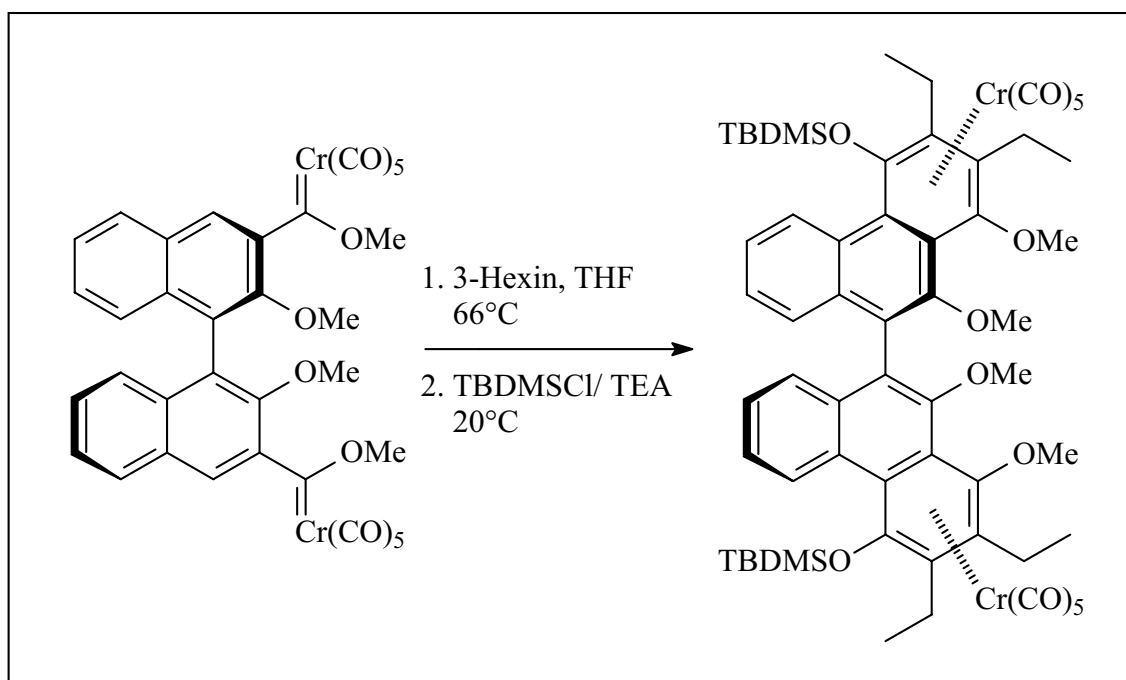
¹⁴⁴ J. Bao, W.D. Wulff, M.J. Fumo, E.B. Grant, D.P. Heller, M.C. Whitcomb, S.-M. Yeung, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2166.



Schema 15 : Diastereoselektive [3+2+1]-Benzanellierung eines Biscarbenkomplexes mit Diphenyldiin

P. Tomuschat gelang die Synthese axial chiraler Tricarbonylchrom(0)-Komplexe durch die organometallische Funktionalisierung von 1,1'-Binaphthol zu Biscarbenkomplexen. Die anschließende doppelte Carbenanellierung liefert Biphenanthrenole, die sowohl planare als auch axiale Chiralität aufweisen (Schema 16).¹⁴⁵

¹⁴⁵ P. Tomuschat, L. Körner, E. Steckhan, M. Nieger, K.H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 700; K.H. Dötz, P. Tomuschat, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1605; .



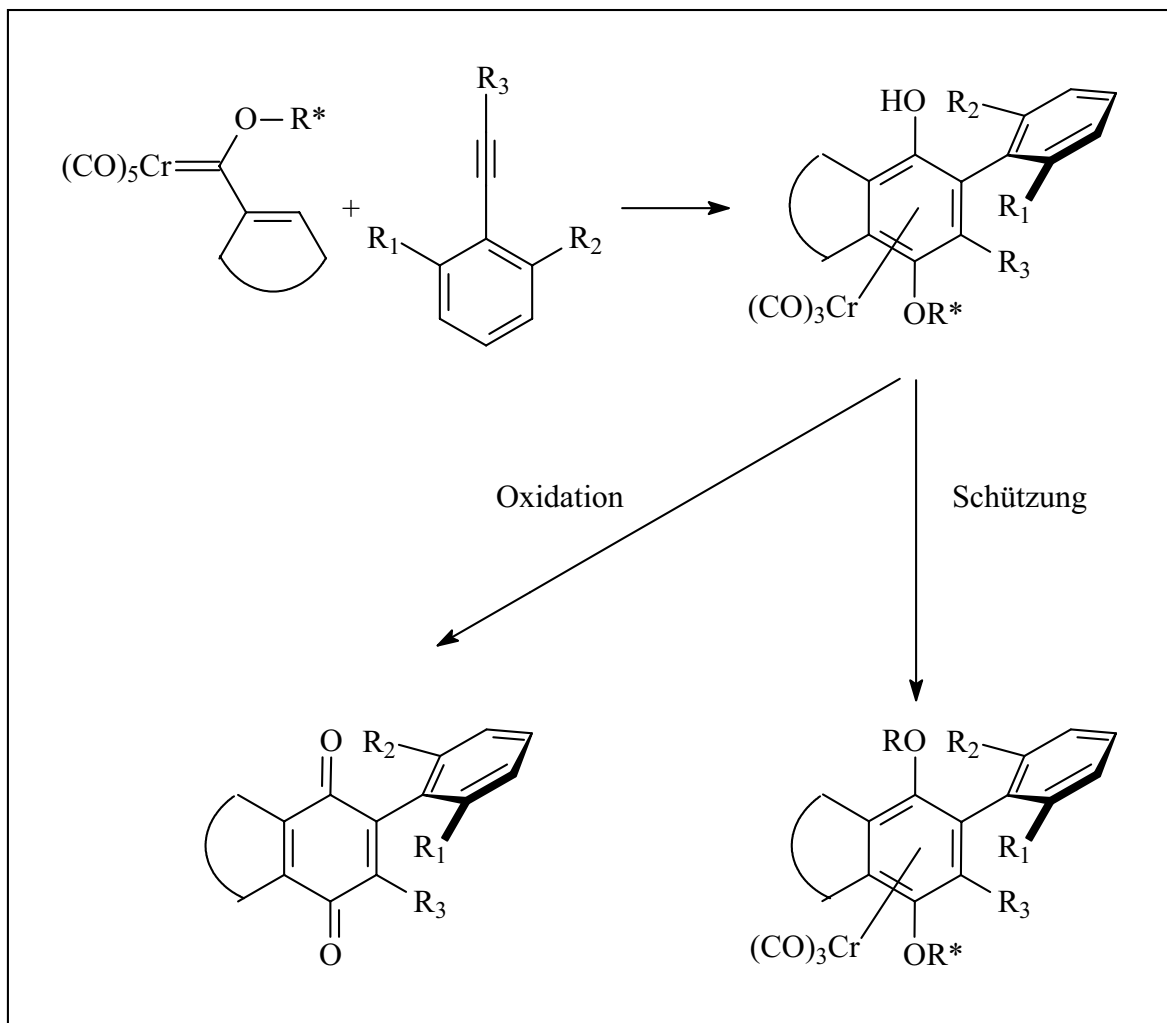
Schema 16 : $[3+2+1]$ -Benzanellierung mit 1,1'-Binaphtholbiscarbenkomplexen

6. Ziele der Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll die diastereoselektive Biarylsynthese über die $[3+2+1]$ -Benzanellierung untersucht werden (Schema 17). Als chirale Induktionsquelle werden optisch aktive Alkoxychromcarbenkomplexe verwendet. Es bietet sich an, die chirale Information durch Alkohole aus dem „*chiral pool*“ in die Alkoxychromcarbenkomplexe einzuführen, da diese einfach zugänglich und eine große Anzahl bereits beschrieben ist.¹⁴⁶ Es soll die stereodifferenzierende Wirkung auf das entstehende axial chirale Biaryl und die Koordination des Tricarbonylchrom(0)-Fragmentes untersucht werden.

Von besonderem Interesse ist die Entwicklung einer Syntheseroute, die es ermöglicht, unterschiedlich 1,6-disubstituierte Phenylacetylene darzustellen, um auf diesem Weg zu einer repräsentativen Reihe von Alkinen zu gelangen, die es gewährleisten, detaillierte Aussagen über die Korrelation des sterischen Anspruchs der Substituenten des Aryls mit der gemessenen Atropisomerisierungsbarriere bzw. der diastereoselektiven Induktion zu erhalten.

¹⁴⁶ C. Stinner, Dissertation 1996, Bonn.



Schema 17: *[3+2+1]-Benzanellierung zu axial chiralen Tricarbonylchrom(0)-komplexierten Biarylen und Folgereaktionen*

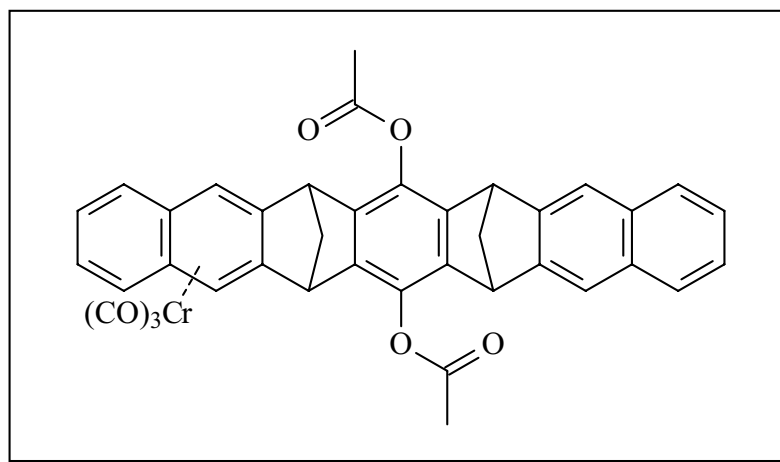
Die primären Anellierungsprodukte sind Verbindungen, die Elemente planarer, axialer und zentraler Chiralität aufweisen. Ziel ist es, sie in möglichst isomerenreiner Form zu erhalten und ihre optischen Eigenschaften zu untersuchen.

Interessant ist weiterhin, in welchem Maße sich der sterische Einfluß des Arylsubstituenten auf die haptotrope Wanderung des Tricarbonylchrom-Fragmentes in Naphthohydrochinon-Komplexen auswirkt.

Durch oxidative Aufarbeitung der primären Anellierungsprodukte sollte ein Zugang zu einer breiten Klasse axial-chiraler Chinone und Naphthochinone eröffnet werden. Diese Verbindungen haben die besondere Eigenschaft, daß sie eine redoxaktive Chinoneinheit besitzen, an deren freien Koordinationsstelle direkt eine chirale Information gekoppelt ist. Im

folgenden wäre zu untersuchen, ob derartige reversible Verbindungen dargestellt und somit als chirale Auxiliare bzw. Katalysatoren in der Katalyse eingesetzt werden können.

Das letzte Kapitel befaßt sich mit der Übertragung eines Tricarbonylchrom-Fragmentes auf eine von *Klärner* dargestellte molekulare Pinzette (Schema 18). Der dargestellte Komplex wird spektroskopisch untersucht und anhand der gewonnen Daten das Ergebnis der Übertragung und die Beeinträchtigung durch die sterischen Eigenschaften der Pinzette diskutiert.



Schema 18 : Tricarbonylchrom-komplexierte Pinzette

C **Spezieller Teil**

Vorbemerkungen

Im folgenden werden die durchgeführten Synthesen und die daraus abzuleitenden Ergebnisse erläutert. Zeigen die analytischen Befunde der dargestellten Verbindungen keine Besonderheiten, so erfolgt eine Diskussion der Daten nur exemplarisch.

Kapitel 1 Synthese der optisch aktiven Alkoxy-carbenkomplexe

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese der verwendeten Pentacarbonylchromcarbenkomplexe. Ausgehend von diesen soll mittels der [3+2+1]-Benzanellierung ein Zugang zu Tricarbonylchrom-komplexierten, axial chiralen Biarylen und deren Derivaten erhalten werden.

Durch Oxidation ermöglichen die Anellierungsprodukte einen einfachen Zugang zu axial-chiralen Chinonen.

1.1 Auswahlkriterien für die eingesetzten Pentacarbonylchromcarbenkomplexe

1.1.1 Vorbemerkungen

Um die Reaktionsbedingungen der [3+2+1]-Benzanellierung mit den eingesetzten Alkinen zu optimieren, erwies es sich bereits in meiner Diplomarbeit als dienlich, auf die sterisch wenig anspruchsvollen und einfach zugänglichen Methoxyderivate der eingesetzten Chromcarbenkomplexe zurückzugreifen. Die Edukte sollten präparativ leicht zugänglich, ausreichend stabil und lagerfähig sein. *C. Stinner* untersuchte in ihrer Dissertation den Einfluß eines chiralen Alkoxy-substituenten bei verschiedenen α,β -ungesättigten Carbenkomplexen auf die Koordination des Tricarbonylchrom(0)-Fragmentes im Verlauf der [3+2+1]-Benzanellierung. Mit einer besonders hohen diastereoselektiven Induktion zeichnete sich die von ihr beschriebenen Pentacarbonyl(menthyloxy)phenylchromcarbenkomplexe **1** und **2** aus, was diese Alkoxy-substituenten für die hier durchzuführenden Untersuchungen besonders

interessant macht.¹⁴⁷ Ein hoher Diastereomerenüberschuß bzgl. des Tricarbonylchrom-Komplexes vereinfacht zum einen die Bestimmung des Atropisomerenüberschusses anhand spektroskopischer Methoden, zu anderen eröffnet es die Möglichkeit einer hohen diastereoselektiven Induktion bzgl. der Atropisomerie, bedingt zum einem durch den Alkoxysubstituenten selbst, zum anderen intermediär durch das Tricarbonylchrom-Fragment. Weiterhin sollte erstmals der Pentacarbonyl(myrtanyloxy)phenylchromcarbenkomplex **3** eingesetzt werden. Er besitzt, anders als die bei C. Stinner untersuchten optisch aktiven Carbenkomplexen, eine Methylenbrücke zwischen Carben-Sauerstoff und chiralem Ringsystem, welche durch seine Wirkung als Spacer eine geringere sterische Überfrachtung des Reaktionszentrums bedingt. Auf diese Weise soll eine diastereoselektive [3+2+1]-Benzanellierung mit sterisch anspruchsvollen Alkinen durchgeführt werden, welche mit den Menthoxo-Derivaten nicht mehr möglich ist.

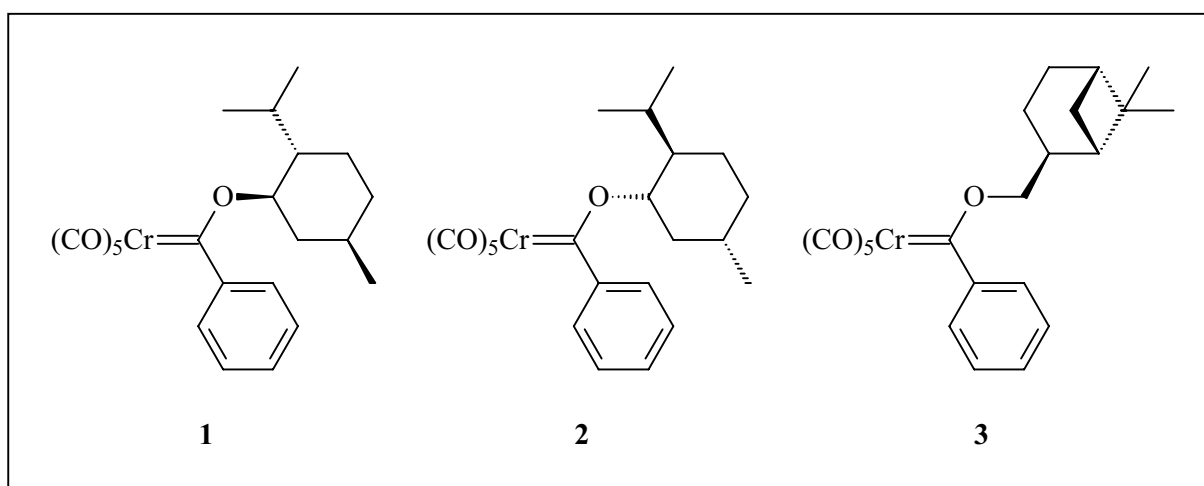


Abbildung 7 : (-)-, (+)-Pentacarbonyl(menthyloxy)phenylchromcarbenkomplex **1**, **2** und (-)-Pentacarbonyl(myrtanyloxy)phenylchromcarbenkomplex **3**.

1.2 Synthese der optisch aktiven Alkoxy-carbenkomplexe

1.2.1 Vorbemerkungen

Optisch aktive *Fischer*-Carbenkomplexe sind Gegenstand der aktuellen Forschung. Sie finden vor allem in C-C-Verknüpfungsreaktionen ihr Anwendungsgebiet. Als Träger der chiralen Information greift man im allgemeinen auf Verbindungen des „*chiral-pools*“, wie Terpene, Zucker oder Aminosäuren zurück. Aufgrund des leichten Zugangs durch Aminierung werden

¹⁴⁷ C. Stinner fand eine diastereoselektive Induktion von bis zu 82 %.

in den meisten Fällen chirale Aminocarbenkomplexe verwendet. In der asymmetrischen Aldolreaktion erzielen Imidazolidinon-modifizierte Carbenkomplexe hohe Diastereomerenüberschüsse.¹⁴⁸

Dieses läßt sich mit einer O/ Cr-Chelatisierung der Carbonylgruppe des Metallzentrums unter Verlust eines Carbonylliganden begründen. Die Darstellung des ersten C₂-symmetrischen Carbenkomplexes gelang S. Maiorana mit der Einführung eines (R,R)-2,6-Dimethylmorpholinsubstituenten.¹⁴⁹

Optisch aktive Alkoxy-carbenkomplexe können nach der von L.S. Hegedus und B.C. Söderberg entwickelten und unter B.2 vorgestellten Syntheseroute erhalten werden. Dazu wird Tetramethylammoniumacetylchromat mit Acetylbromid (oder Pivaloylchlorid) intermediär zu einem thermolabilen und äußerst reaktiven Acetoxycarbenkomplex umgesetzt, der anschließend mit einem Alkohol zum entsprechenden Alkoxy-carbenkomplex reagiert (Schema 18). Das Tetramethylammoniumacetylchromat ist, verglichen mit dem entsprechenden Lithiumacetylchromat aus der Fischer-Route, aufgrund fehlender Li-O-Wechselwirkungen das stärkere Nucleophil und bietet den Vorteil einer guten Lagerfähigkeit.

Chirale Alkoxy-carbenkomplexe fanden bisher in der stereoselektiven Synthese breite Anwendung, beispielsweise in der stereoselektiven photochemischen Cyclobutenonsynthese sowie für die asymmetrische Michael-Addition.¹⁵⁰

1.2.2 Präparative Ergebnisse

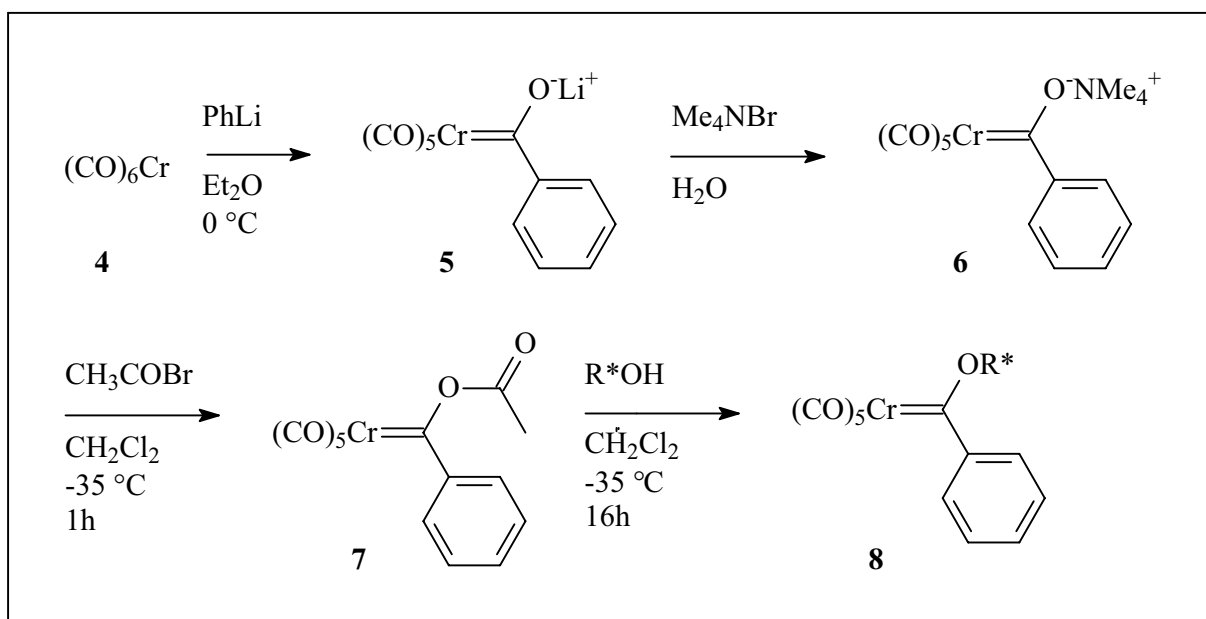
Die Darstellung der Carbenkomplexe 1 – 3 und 9 verläuft über die Addition von Phenyllithium an Hexacarbonylchrom 4 unter Bildung des Lithiumacetylchromates 5 als Zwischenstufe. Nach Entfernen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in wenig Wasser auf und filtriert die Lösung über Celite in eine gesättigte wässrige Lösung von Tetramethylammoniumbromid. Durch Auskristallisation aus Dichlormethan mit Petrolether erhält man das Ammoniumacetylchromat 6, welches nach Trocknung mehrere Monate gelagert werden kann. Es kommt gelegentlich vor, dass bei Zugabe des Lithiumacetylchromats zu der Tetramethylammoniumbromidlösung das entsprechende Ammoniumacetylchromat nicht

¹⁴⁸ T.S. Powers, W.D. Wulff, Y. Shi, K.J. Wilson. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6882.

¹⁴⁹ C. Baldoli, P. Del Buttero, E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagni, A. Zanotti-Gerosa, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 486, 279.

¹⁵⁰ J. Barluenga, J.M. Montserat, J. Flórez. S.García-Granda, E. Martín, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1451; J. Barluenga, J.M. Montserat, J. Flórez. S.García-Granda, E. Martín, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 236.

ausfällt. In diesem Fall genügt es, mit Dichlormethan zu extrahieren und nach Einengen der Lösung im Vakuum das Ammoniumacetylchromat **6** durch Zugabe von Petrolether auszufällen. Anschließend wird in einer Eintopfreaktion **6**, suspendiert in Dichlormethan, mit Acetylbromid in den tiefroten, äußerst temperatur- und hydrolyseempfindlichen Acetoxycarbenkomplex **7** überführt, dessen Bildung sich IR-spektroskopisch verfolgen lässt. Durch langsame Zugabe des chiralen Alkohols erhält man die Carbenkomplexe **1-3** und **9** in 63-82 % Ausbeute (Schema 18/ Tab.1), wobei die Ausbeute an Komplex **9** sicherlich noch optimierbar ist. Die genaue Kontrolle der Temperatur ist hier von größter Bedeutung. Sie wird mittels eines kühlbarem Schlenkrohrs, welches über einen Kryostaten gekühlt wird, bei konstant $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Diese Temperatur ist für den Acetoxycarbenkomplex **7** optimal, da er einerseits noch reaktiv ist, andererseits besitzt er eine ausreichend große Stabilität. In einer Testreihe wurden analoge Synthesen bei einer konstanten Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Man erhielt jeweils schlechtere Ausbeuten.



Schema 18 : Synthese optisch aktiver Alkoxycarbenkomplexe.

Nach diesem Verfahren lassen sich insbesondere die Terpen-substituierten Carbenkomplexe, wie die Menthyl- und die Borneyloxycarbenkomplexe mit sehr guten Ausbeuten darstellen.¹⁵¹ Aber auch die Einführung von Kohlenhydraten gelingt auf diese Weise.¹⁵²

¹⁵¹ C. Stinner Dissertation Bonn, 1996.

¹⁵² E. Janes Diplomarbeit Bonn, 1998; Dissertation, Bonn, 2002.

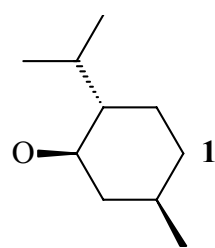
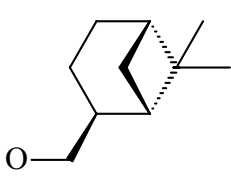
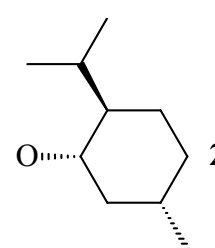
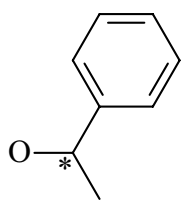
OR*	AUSBEUTE	OR*	AUSBEUTE
 1 74 % (-)-Menthyl oxy		 3 73 % (-)-Myrtanyl oxy	
 2 82 % (+)-Menthyl oxy		 9 63 % 1-Phenyl-1-ethoxy	

Tabelle 1 : Synthetisierte Carbenkomplexe **1 - 3** und **9**.

1.2.3 Spektroskopie

1.2.3.1 IR-Spektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie¹⁵³ dient als schnelle und effizient Methode zur Charakterisierung von Metallcarbonylen. Der geringe präparative und zeitliche Aufwand der Messung und der hohe Informationsgrad über die Struktur am Zentralmetall macht diese Methode so interessant.

Man bedient sich der intensitätsstarken CO-Valenzschwingungen, deren Absorptionsbereich sich zwischen 2143 cm^{-1} (freies CO) und 1750 cm^{-1} befindet und nur von wenigen anderen funktionellen Gruppen beansprucht wird. Lage und Muster der ν_{CO} -Schwingungen sind empfindliche Sonden für Änderungen der lokalen Symmetrie am Metallatom sowie der Metall-Ligand-Bindungstärke. Die Frequenzen der ν_{CO} -Absorptionen korrelieren direkt mit

¹⁵³ J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnike, Schwingungsspektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart, **1982**.

der Bindungsordnung der CO-Bindung und im gegenläufigen Sinne mit jener der Metall-Carbonyl-Rückbindung.¹⁵⁴ Die Anzahl der IR-aktiven Carbonylschwingungen hängt von der lokalen Punktsymmetrie am Zentralmetall ab. Abgeleitet von der quasioktaedrischen Geometrie eines (CO)₅ML-Komplexes kann dem Pentacarbonylchromcarbenkomplex die Punktgruppe C_{4v} zugeordnet werden. Man erwartet damit drei IR-aktive Carbonylbanden, zwei totalsymmetrische CO-Schwingungen der Rasse A₁ und eine zweifach entartete Schwingung der Rasse E. Bei Erniedrigung der C_{4v}-Symmetrie durch einen unsymmetrischen Carbenliganden tritt eine weitere intensitätsschwache Bande der Rasse B auf.

Im Falle der Tetracarbonylkomplexe des Typs cis-L₂M(CO)₄ mit der lokalen Punktsymmetrie C_{2v} treten vier IR-aktive Schwingungen auf, jeweils zwei der Rasse A₁ und der Rasse B₁.

KOMPLEX	A ₁ ¹	B	E	A ₁ ²
1/ 2	2062 (m)	1984 (w)	1960 (vs)	1952 (vs)
3	2062 (m)	1987 (w)	1962 (vs)	1952 (vs)
9	2062 (m)	1987 (w)	1963 (vs)	1952 (vs)

Tabelle 2 : ν_{CO} -Absorptionen der Carbenkomplexe **1** – **3** und **9** in cm⁻¹, gemessen in PE.

1.2.3.2 ¹H-NMR-Spektroskopie

Die bei Raumtemperatur gemessenen ¹H-NMR-Spektren der chiralen Alkoxycarbenkomplexe weisen bei Raumtemperatur breite Signale auf. Die Resonanzsignale der CH- bzw. der CH₂-Gruppe am Alkoxysauerstoffatom sind in Verbindung **1** - **3** so stark verbreitert, dass sie im Grundrauschen des Spektrums nahezu verschwinden.

Grund hierfür ist eine eingeschränkte Rotation um die partielle Carben-Sauerstoff-Doppelbindung und der sterische Anspruch des Alkoxysubstituenten. Man befindet sich also im Koaleszenzbereich zwischen dem gegenüber der NMR-Zeitskala schnellem Austausch, bei dem nur ein gemittelttes Signal zu beobachten ist, und dem langsamen Austausch, bei dem ein doppelter Signalsatz gefunden wird. Die *E*- und *Z*-Konfigurationsisomere der Carbenkomplexe lassen sich bei niedrigen Temperaturen nebeneinander nachweisen (Abb. 8).¹⁵⁵

¹⁵⁴ C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B.G. Teubner-Verlag, Stuttgart, 3. Auflage, **1990**.

¹⁵⁵ E.O. Fischer, C.G. Kreiter, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 780; vgl. auch C. Stinner Dissertation, Bonn, **1996**, Kapitel 1.

Zentralmetall bei heterostabilisierten Komplexen zwischen 280 und über 370 ppm.¹⁵⁶ Die starke Entschirmung steht im Einklang mit der Elektrophilie und der partiell positiven Teilladung des Carbenkohlenstoffatoms, deren Verschiebungswerte können sonst nur mit denen von Carbeniumionen verglichen werden.¹⁵⁷ Durch die lokale Geometrie der Pentacarbonylmetalleinheit treten zwei Resonanzen für die Carbonylkohlenstoffatome auf. Man findet die Signale für das *trans*-ständigen Carbonylkohlenstoffatom im Bereich um 224 ppm und für die vier *cis*-ständigen um 215 ppm.

Das gleiche Phänomen, das bei dem temperaturlösten ¹H-NMR-Spektren beobachtet wird, tritt auch im ¹³C-NMR auf. Bei Raumtemperatur tritt eine starke Verbreiterung der Signale auf. Teilweise lassen sich keine Signale für die Carbenkohlenstoffe detektieren, und auch das Intensitätsverhältnis der Carbonylliganden ist größer als 1 : 4. Bei –30 °C erhält man auch hier, durch die partiell eingefrorene Rotation um die Carben-Sauerstoff-Doppelbindung, den doppelten Signalsatz der *E*- und *Z*-Konfigurationsisomere. Exemplarisch soll auch hier wieder der Komplex **1** aufgeführt werden, dessen Carbenkohlenstoff bei Raumtemperatur das Resonanzsignal, bei 349.9 ppm und bei –30 °C die beiden Resonanzen bei 349.9 und 345.0 ppm liefert. Die Signale der Carbenkohlenstoffatome **1** – **3** und **9** liegen bei den für Alkoxychromcarbenkomplexe charakteristischen Werten (Tabelle 4), und die Signalintensitäten der vier *cis*- und des *trans*-ständigen Carbonylliganden treten den obigen Überlegungen folgend etwa im Verhältnis 4 : 1 auf.

KOMPLEX	1 2	3	9
Carben-C (ppm)	349.9	349.1	350.1
<i>trans</i> -CO (ppm)	225.0	224.4	224.9
<i>cis</i> -CO (ppm)	216.3	216.4	216.2
-HCO- (ppm)	92.1	84.0 (-H ₂ CO-)	89.1

Tabelle 4 : Ausgewählte ¹³C-NMR-Resonanzsignale der Carbenkomplexe **1** und **2**, **3** und **9** gemessen in CDCl₃.

Wie im ¹H-NMR-Spektrum erfahren auch die Oxymehtylenkohlenstoffatome im ¹³C-NMR-Spektrum eine starke Signalverbreiterung, was ihre Zuordnung erschwert.

¹⁵⁶ C. G. Kreiter, V. Formacek, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 155.

¹⁵⁷ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl. G. Thieme Verlag, Stuttgart **1992**, 445.

1.2.3.4 Massenspektrometrie

Von den synthetisierten Alkoxycarbenkomplexen **1** – **3** und **9** wurden EI-Massenspektren aufgenommen. Die Komplexe fragmentieren in einer für Pentacarbonylcarbenkomplexe typischen Weise unter sukzessiven Abspaltung aller fünf Carbonylliganden. Der Basispeak ist in den meisten Fällen der carbonylligandenfreie Molekülionenpeak. Anschließend folgt die teilweise oder vollständige Abspaltung des chiralen Auxiliars. Zur Verifizierung der Zusammensetzung wurde von allen Carbenkomplexen hochaufgelöste Massenspektren aufgenommen.¹⁵⁸

1.2.4 Diskussion

Die beschriebene Darstellung der Alkoxycarbenkomplexe **1** – **3** und **9** nach *Hegedus* und *Söderberg*, in einer Acylierungs-/ Alkoholyse-Sequenz von Ammoniumacylchromaten erweist sich als ein wirkungsvolles und leistungsfähiges Instrument. Nicht nur mit primären, sondern auch mit den raumfüllenden sekundären Alkoholen wie Menthol erreicht man sehr gute Ausbeuten. Auch chirale Alkohole mit einem Aryl- und Alkylsubstituenten können, wenn auch in schlechteren Ausbeuten, auf dieser Route erhalten werden.

1.2.5 Variation des Acetoxyrestes

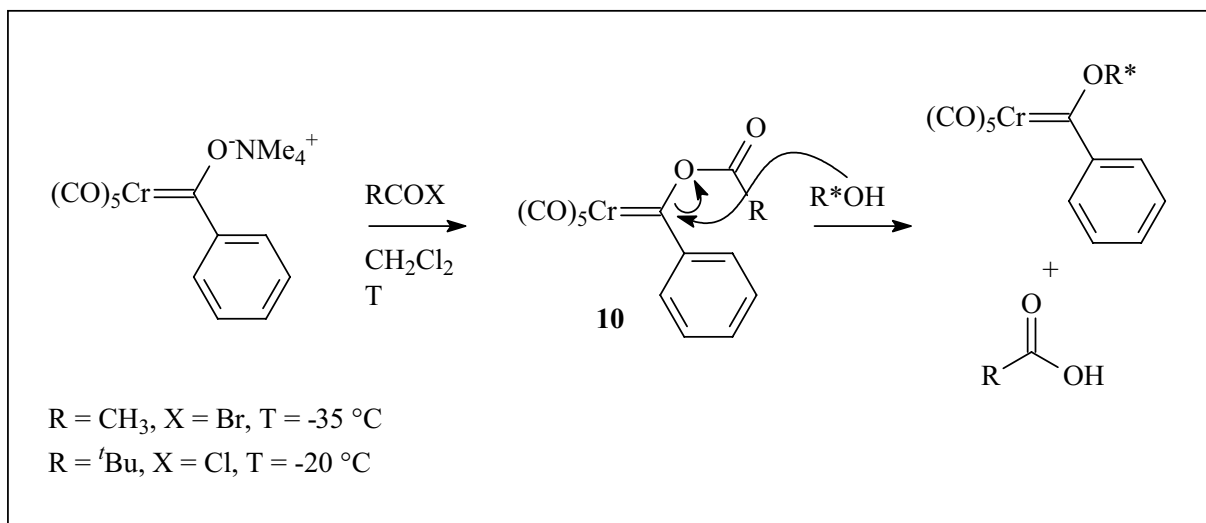
Der Angriff des Alkohols am Acylcarbonylkohlenstoffatom ist sterisch gegenüber dem am Carbenkohlenstoff begünstigt, was die Ausbeute an optisch aktiven Carbenkomplex begrenzt. Eine Aktivierung des Lithiumacylchromates mit TMEDA, wie auch die Verwendung von Natriumalkoholaten, Basen wie die *Hünig*-Base¹⁵⁹ oder eines Protonenschwammes¹⁶⁰ führen zu keiner Verbesserung der Ausbeute (Schema 19). Durch Verwendung eines Pivaloyloxy-

¹⁵⁸ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 3. Aufl. **1987**, 198.

¹⁵⁹ S. Hünig, M. Kiessel, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 380.

¹⁶⁰ W. Alder, P.S. Bowman, W.R.S. Steele, *Chem. Comm.* **1968**, 723; R.L. Benoit, D. Lefebvre, M. Fréchette, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 996.

anstelle eines Acetoxyrestes kann diese Regioselektivität möglicherweise umgekehrt werden.¹⁶¹



Schema 19 : Darstellung unter Variation des Acetoxyrestes.

Die Reaktivität des Pivaloyloxy-substituierten Metallats wird durch die sterische Hinderung so herabgesetzt, dass die Reaktionstemperatur auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht werden muß. Die Reaktionsdauer wird über IR-Kontrolle ermittelt und verlängert sich aus selbigen Gründen. Bei einer Reaktionszeit von 36 Stunden findet man einen Kompromiss zwischen Zersetzung des Komplexes **10** und Bildung des gewünschten optisch aktiven Carbenkomplexes. Man erhält den (-)-Menthoxyphenylcarbenkomplex **2** in 72 %, den racemischen 1-Phenylethoxyphenylcarbenkomplex **9** in 20 % und den (-)-Menthylisopropenylcarbenkomplex **16** in lediglich 33 % Ausbeute.

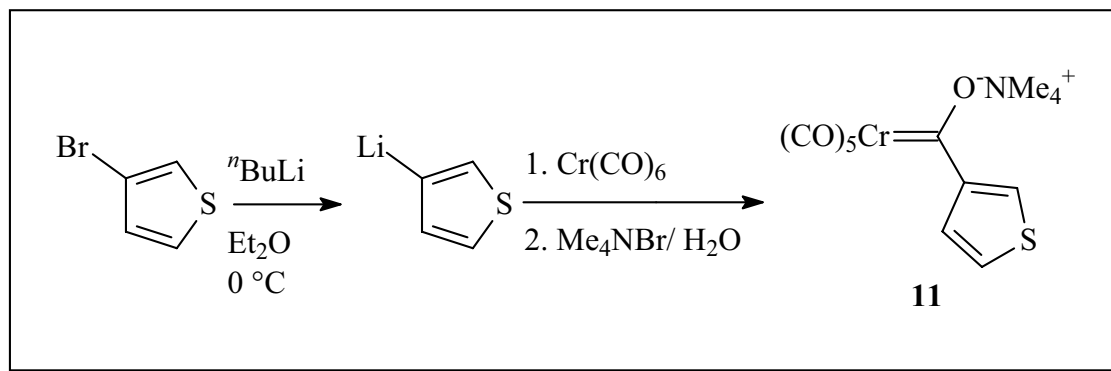
Die Variation des Acetoxyrestes führt also zu keiner Verbesserung bzw. in allen Fällen zu einer deutlichen Minderung der Ausbeuten. Darüber hinaus wird die Reaktionszeit der Alkoholyse stark verlängert. So mag die Reaktion zum chiralen Alkoxycarbenkomplex begünstigt sein, aber in Anbetracht der langen Reaktionszeit fällt die Zersetzung des hydrolyse- und thermolabilen Acetoxycarbenkomplexes zunehmend ins Gewicht. Man könnte also hier zwei gegenläufige Effekte annehmen, die sich gegenseitig aufheben bzw. in diesem Fall sogar zu einer Verminderung der Ausbeute führen.

¹⁶¹ B.C. Söderberg, D.C. York, E.A. Harriston, H.J. Capara, A.H. Flury, *Organometallics* **1995**, 14, 3712; J. Christoffers, Dissertation, **1994**, Marburg; E. Janes, Diplomarbeit, **1998**, Bonn.

1.2.6 Pentacarbonyl[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthyloxy(3-thienylmethyl)]chrom(0) **12**

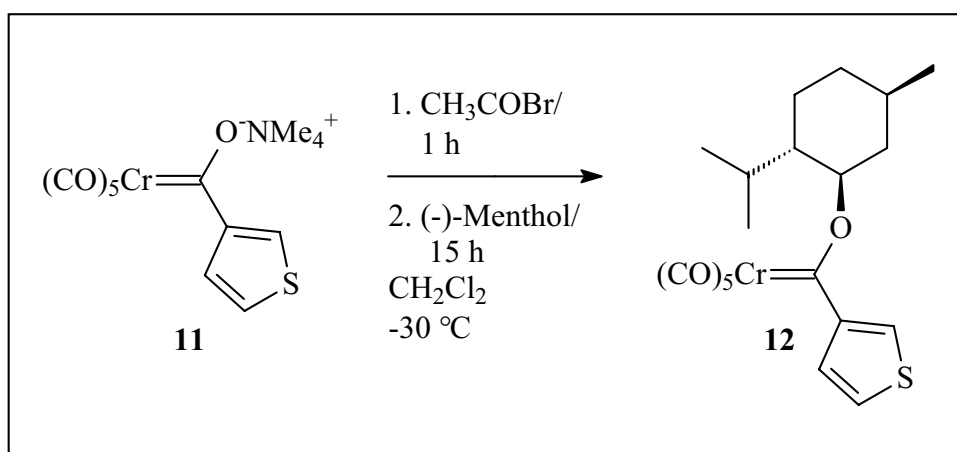
1.2.6.1 Präparative Ergebnisse

Die Synthese des (-)-Menthyloxycarbenkomplexes **12** gelingt auf der bereits beschriebenen Route. Zur Darstellung des Ammoniumsalzes **11** wird zunächst 3-Bromthiophen durch Brom-Lithium-Austausch lithiiert und anschließend bei 0 °C mit Hexacarbonylchrom versetzt. Wie beschrieben erhält man das Salz in noch optimierbaren 64 % Ausbeute in Form eines orangen Feststoffes (Schema 20).



Schema 20 : Darstellung von Tetramethylammonium-(3-thienyl)-acylchromat **11**.

Für die weitere Umsetzung mit Acetylbromid wird eine Temperatur von –30 °C eingestellt. Dies trägt der höheren Stabilität und der damit einhergehenden geringeren Reaktivität des Ammoniumsalzes **11** Rechnung. Man erhält den (-)-Menthyloxycarbenkomplex **12** in Form eines roten Öls in 45 %igen Ausbeute.



Schema 21 : Darstellung von Pentacarbonyl-[(1R, 2S, 5R)-(-)-menthyloxy-(3-thienyl)carben]chrom(0)komplex **12**.

1.2.6.2 Spektroskopie

Das IR-Spektrum zeigt die für Pentacarbonylchromcarbenkomplexe charakteristischen Banden der CO-Valenzschwingungen bei 2062 cm^{-1} (m, A_1^1), 1952 cm^{-1} (vs, $E + A_1^2$).

Die Signale des bei Raumtemperatur aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrums weisen, wie bereits erläutert eine starke Verbreiterung auf. Insbesondere das Resonanzsignal des Protons am Alkoxykohlenstoff mit einer Verschiebung von 5, 10 ppm.

Das bei Raumtemperatur aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum weist ebenfalls sehr breite Signale auf, was die Zuordnung erschwert.

Das Resonanzsignal des Carbenkohlenstoffs ist so stark verbreitert, dass es im Grundrauschen verschwindet. Auch ist das Intensitätsverhältnis der Carbonylliganden größer als 1 : 4. Man findet das Signal des *trans*-CO-Kohlenstoffs bei einer Verschiebung von 224,1 ppm und das der vier *cis*-CO-Kohlenstoffe bei 217,2 ppm.

Im Massenspektrum (EI) wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 442,5$ mit einer relativen Intensität von 35 % detektiert. Die Fragmentierung beginnt mit einer sukzessiven Abspaltung der Carbonylliganden. Der Basispeak ist das des Thiophenylkations.

1.2.6.3 Diskussion

Ausgehend von dem Acylmetallat **11** gelingt die Synthese des (-)-Menthyloxycarbenkomplexes **12** auf der bereits beschriebenen Route von *L.S. Hegedus*. Die erhaltende Ausbeute an Komplex **12** erscheint bezüglich der Aufarbeitung optimierbar. Zwar lässt sich der Komplex bereits in guten Ausbeuten isolieren, zeigt aber deutliche Zersetzung im Verlauf der säulenchromatographischen Aufarbeitung. Dies kann an der Verwendung des aciden Kieselgels 2 liegen. Das anfangs verwendete weniger acide und grobkörnigere Kieselgel 1 gelingt die Trennung dagegen nur unzureichend. Abhilfe sollte die Beimischung geringer Mengen an Triethylamin zum Laufmittel schaffen, welches die Acidität des Kieselgels neutralisiert.

Die Synthese des 2-thienylsubstituierten Carbenkomplexes gelingt nicht über diese Syntheseroute, da der als Edukt einzusetzende Tetramethylammonium-(2-thienyl)carbenkomplex nicht reaktiv genug ist. Die für die Syntheseroute wichtige Spezies des gemischten Anhydrids wird nicht oder zu langsam generiert. Die Synthese des entsprechenden Menthyloxy-substituierten Carbenkomplexes (Abb. 9) gelingt also auf diese Weise nicht.¹⁶²

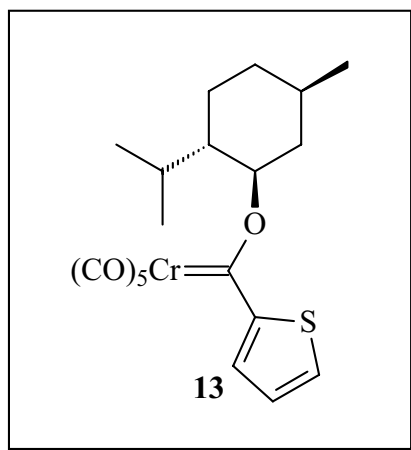


Abbildung 9 : Pentacarbonyl-[(1R, 2S, 5R)-(-)-menthyloxy-(2-thienyl)carben]chrom(0)-komplex **13**.

¹⁶² E. Janes, Dissertation, Bonn, 2002.

1.2.7 Darstellung der Komplexe (1R)- 14 bzw. (1S)- 15 Pentacarbonyl-[1-phenyl-1-ethyloxy-(2-methyl-2-propenyliden)]chrom(0) und Pentacarbonyl-[(1R,2S,5R)-(-)-menthyloxy-(2-methyl-2-propenyliden)]chrom(0) 16.

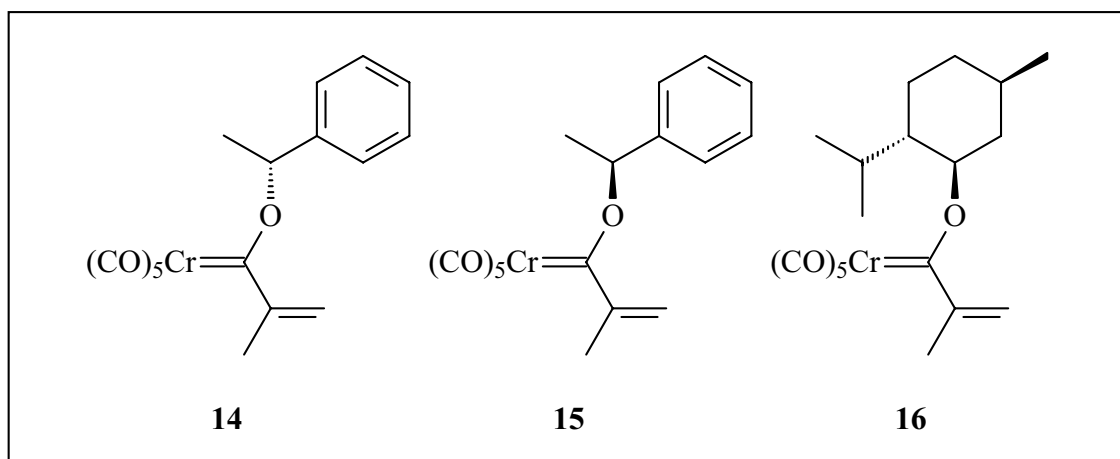


Abbildung 10 : Carbenkomplexe (1R)- **14** bzw. (1S)- **15** Pentacarbonyl-[(1R)-1-phenyl-1-ethyloxy-(2-methyl-2-propenyliden)]chrom(0) und Pentacarbonyl-[(1R, 2S, 5R)-(-)-menthyloxy-(2-methyl-2-propenyliden)]chrom(0) **16**.

Die Synthese der Carbenkomplexe **14** - **16** gelingt ebenfalls nach der von *L.S. Hegedus* beschriebenen Syntheseroute. Die Ausbeute des Komplexes **16** konnte durch die Verwendung eines kühlbaren Schlenkrohrs und Durchführung der Reaktion bei konstanten $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf 50 % gesteigert werden. Die Ausbeute vermindert sich allerdings bei Verwendung von Pivaloylchlorid bei einer Reaktionstemperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf unbefriedigende 27 %. Man erhält die Carbenkomplexe **14** in 43 % und **15** in 37 % Ausbeute. Um Zersetzung an dem aciden Kieselgel 1 zu verringern, wird die säulenchromatographische Aufarbeitung der Komplexe **14** - **16** bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und mit Zugabe von 0.15 % Triethylamin zum Laufmittel durchgeführt.

1.2.7.1 Spektroskopie

KOMPLEX	A_1^1	B	E	A_1^2
14/ 15	2060 (m)	1985 (w)	1960 (vs)	1952 (vs)
16	2062 (m)	1986 (w)	1960 (vs)	1952 (vs)

Tabelle 5 : ν_{CO} -Absorptionen der Carbenkomplexe **14** - **16** in cm^{-1} , gemessen in PE.

Das IR-Spektrum zeigt die für Pentacarbonylcarbenkomplexe charakteristischen Banden.

In den ^{13}C -NMR-Spektren findet man alle Signale der Kohlenstoffatome der Komplexe **14** - **16**. Lediglich die Signale des Carbenkohlenstoffatoms der Komplexe **14** und **15** sind so stark verbreitert, dass sie durch das Grundrauschen fast überdeckt werden. Grund für dieses Phänomen mag auch hier wieder die eingeschränkte Rotation des Alkoxyrestes sein. Ebenfalls erfahren die Signale im ^1H -NMR-Spektrum eine Verbreiterung, besonders das Signal des CHO-Protons.

	14/ 15	16
Carben-C (ppm)	353.1	348,8
<i>trans</i> -CO (ppm)	225.6	224.0
<i>cis</i> -CO (ppm)	216.9	216.1
-HCO- (ppm)	90.1	91,6

Tabelle 6 : Ausgewählte ^{13}C -NMR-Resonanzsignale der Carbenkomplexe **14** - **16**, gemessen in CDCl_3 .

Die EI-Massenspektren der Komplexe **14** und **15** zeigen nach der sukzessiven Abspaltung der Carbonylliganden den Basispeak mit dem ligandenfreien 2-Propenfragment. Die Fragmentierung des Komplexes **16** hingegen beginnt mit der Abspaltung des Menthylrestes, wodurch der Basispeak gebildet wird, nachfolgend erfolgt der Verlust der Carbonylliganden und des Chroms.

Kapitel 2 Darstellung der Alkine

2.1 Auswahl der Alkine

Bei der Auswahl des Alkins müssen verschiedene Kriterien beachtet werden. Zum einem muß die sterische Hinderung, die aus den Substituenten des Alkins resultiert, genügend groß sein, um die daraus resultierende Atropisomerisierungsbarriere des entstehenden Biaryls energetisch möglichst hoch zu setzen. Andererseits jedoch darf die sterische Hinderung der Alkinfunktion nicht bewirken, daß die dagegen empfindliche [3+2+1]-Benzanellierung nur unter drastischen, die diastereoselektive Induktion durch den Alkoxy substituenten des Chromcarbenkomplexes herabsetzenden Bedingungen, bzw. gar nicht gelingt. Ein weiterer Nachteil einer zu hohen Reaktionstemperatur besteht in der möglichen Isomerisierung oder selektiven Zersetzung eines Diastereomeres, was die Bestimmung eines Diastereomerenüberschusses erschweren und verfälschen würde.

Weiterhin ist es von Vorteil, terminale Alkine zu verwenden, da deren Chemoselektivität eindeutig ist. Diese anellieren selektiv zu Sechsringprodukten mit einer eindeutigen Regiochemie. Einen weiteren Vorteil bietet das ursprünglich dem Alkin zugehörige Proton als eine ideale Sonde zur Bestimmung der Diastereoselektivität. Dessen Signal erscheint im ^1H -NMR-Spektrum im Fall des Tricarbonylchrom-komplexierten Naphthohydrochinons hochfeldverschoben im Bereich zwischen 5 und 6 ppm, dagegen im Fall des haptotrop gewanderten Tricarbonylchromfragmentes bzw. dekomplexierten Naphthohydrochinons zwischen 6 und 7 ppm und wird in diesem Bereich ebenfalls von keinem anderen Signal überlagert.

Ein weiterer Aspekt ist die durch den sterischen Anspruch der Substituenten erschwerte Einführung der Schutzgruppe an die in der [3+2+1]-Benzanellierung entstehenden Hydroxygruppe. Eine unvollständige Schützung des hydrochinoiden Systems führt zu einem größeren Produktgemisch, da die ungeschützten Benzanellierungsprodukte bedingt durch ihre Oxidationsempfindlichkeit eine Vielzahl an weiteren Nebenprodukten liefern können.

Resultierend aus diesen vorangestellten Überlegungen sowie den im Verlauf der Anfertigung meiner Diplomarbeit gewonnen Erkenntnissen werden folgende Alkine ausgewählt :

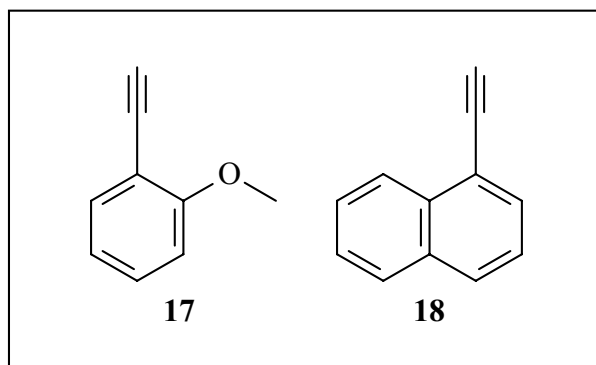
ortho-monosubstituierte Arylalkine :

Abbildung 11 : 1-Ethynyl-2-methoxybenzol 17 und 1-Ethynynaphthalen 18.

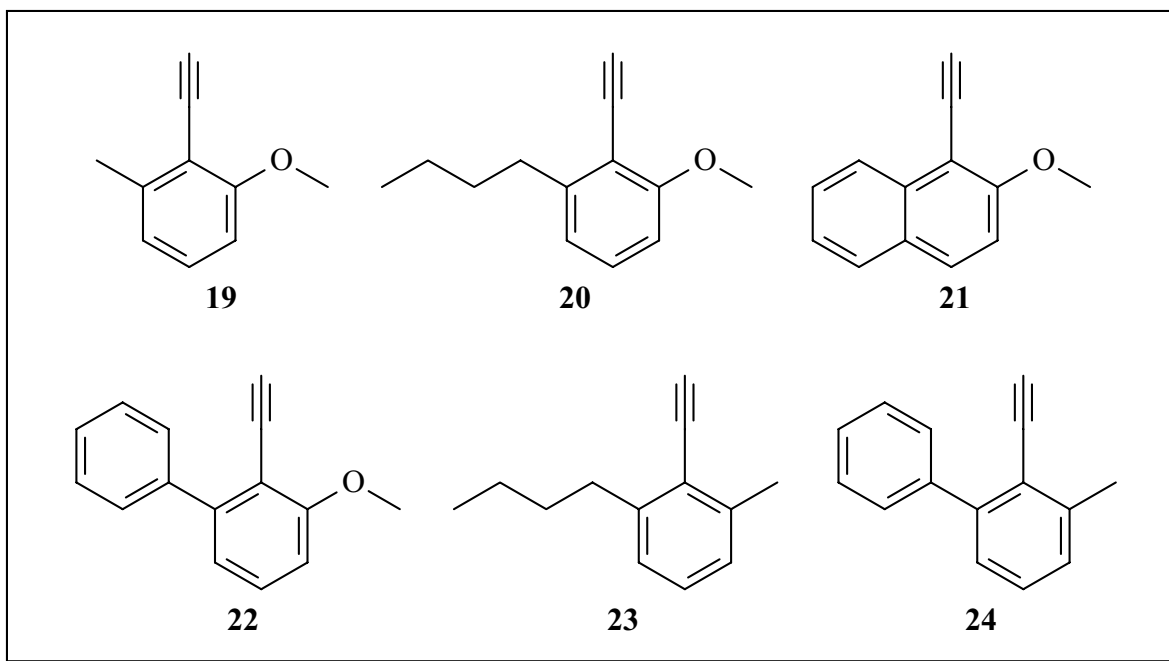
ortho, ortho'-disubstituierte Arylalkine :

Abbildung 12 : 1-Ethynyl-2-methoxy-6-methylbenzol 19, 1-Ethynyl-2-methoxy-6-n-butylbenzol 20, 1-Ethynyl-2-methoxynaphthalen 21, 1-Ethynyl-2-methoxy-6-phenylbenzol 22, 1-Ethynyl-2-n-butyl-6-methylbenzol 23 und 1-Ethynyl-2-phenyl-6-methylbenzol 24.

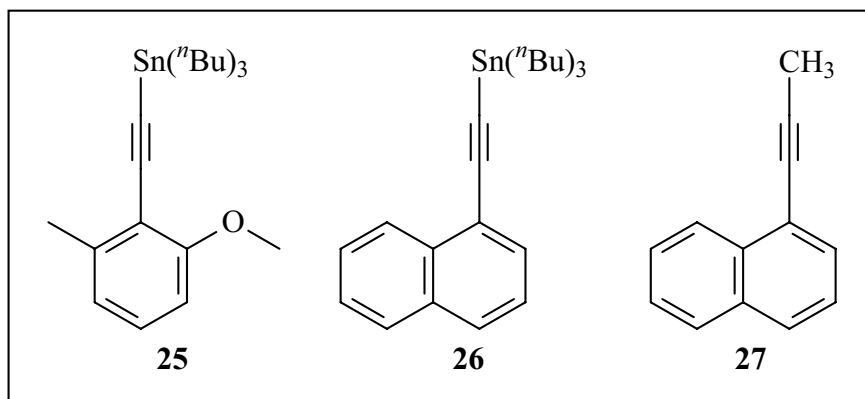
Disubstituierte Arylalkine :

Abbildung 13 : 1-(2-Tri-n-butylstannyl)-2-methoxy-6-methylbenzol **25**, 1-(2-Tri-n-butylstannyl)-naphthalen **26** und 1-Propynylnaphthalen **27**.

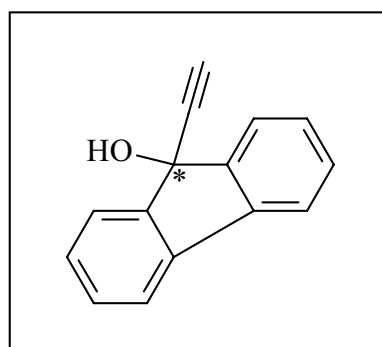
Mit einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom substituiertes Alkin :

Abbildung 14 : 9-Ethynylfluoren-9-ol **28**.

2.2 Beschreibung der durchgeführten Arbeiten**2.2.1 Darstellung der Alkine****2.2.1.1 Vorbemerkungen**

Es existiert eine Vielzahl an Zugängen zu der Klasse der arylsubstituierten Alkine. Die gängigsten Syntheserouten verlaufen über die übergangsmetallkatalysierte Kupplung von Alkinen mit Arylhalogeniden oder über die Eliminierung vinyloger Precursor.

Wie die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse und die Erfahrungen aus meiner Diplomarbeit gezeigt haben, ist für die hier anwendbaren Alkine aufgrund ihres elektronenreichen Aromaten die übergangsmetallkatalysierte Kupplung nicht die Methode der Wahl.

So beanspruchte die in meiner Diplomarbeit beschriebene Palladium-vermittelte Kupplung eine Reaktionszeit von 28 Tagen und lieferte nur eine Ausbeute von 49 %. Die Synthese des Trimethylsilyl-geschützten 1-Ethynyl-2-methoxynaphthalens **21** verläuft auf diese Weise zu langsam und in zu geringen Ausbeuten. Weiterhin sind die verwendeten Edukte wie auch die Katalysatoren teuer oder nur schwer zugänglich wie die für die Kupplungsreaktion günstigen Aryliodidprecursor. Ein weiterer Nachteil sind die bedingt durch die langen Reaktionszeiten vermehrt auftretenden Nebenreaktionen, wie Oligo- und Polymerisation bzw. Ullmann-Kupplung oder auch die Oxidation des Katalysators. Zusätzlich kommen Optimierungsarbeiten wie die Einstellung des Lösungsmittelgemisches, welches einen starken Einfluß auf die Aktivität des Katalysators besitzt, und die Einführung bzw. Entfernung der Ethinschutzgruppe hinzu. Diese Argumente lassen die übergangsmetallkatalysierte Kupplung unter ökonomischen Aspekten nicht als die Methode der Wahl erscheinen.

2.2.1.2 Alternative Darstellungsmethoden

Eliminierungsreaktionen ermöglichen einen Zugang zur Klasse der Alkine. Gerade wenn man elektronenreiche oder sterisch anspruchsvolle Systeme betrachtet, scheitert, wie oben erwähnt, die übergangsmetallkatalysierte Kupplung von Arylhalogeniden mit Alkinen.

Das eigentliche Ziel sollte eine Syntheseroute sein, die die freie Wahl der Substituenten, die sich *ortho*-ständig zu der Alkinfunktion befinden, ermöglicht. Es gilt also, einen Zugang zu *ortho*, *ortho'*-unsymmetrisch substituierten Aromaten mit Aldehyd- bzw. Acetylfunktionalität zu finden.

Diese funktionellen Gruppen ermöglichen zum einen den leichten Aufbau der Alkinfunktion, bieten aber auch die Möglichkeit zur Verwendung bekannter Auxiliare, wie Imine, Acetale oder Oxazoline, zum selektiven Aufbau des Aromatensubstitutionsmusters.

Weiterhin sind die verwendeten Edukte in der Regel käuflich, literaturbekannt, leicht zugänglich und leicht handhabbar. Die bekannten Eliminierungsreaktionen verlaufen schnell und in quantitativer Ausbeute. Dieses soll im folgenden erörtert werden.

2.2.2 Präparative Ergebnisse

2.2.2.1 Synthesestrategie zur Darstellung von 1-Ethynyl-2-methoxybenzen 17

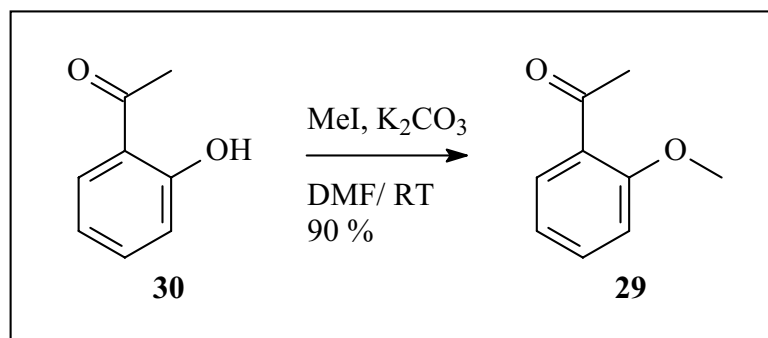
Das Alkin **17** stellt ein relativ unkompliziert aufgebaute Variante eines unsymmetrisch *ortho*, *ortho'*-substituierten Phenylacetylen dar. Die Synthese des 1-Ethynyl-2-methoxybenzens gelang über die in meiner Diplomarbeit beschriebene und modifizierte Route nach *R.D. Gandour* sowie über eine modifizierte *Corey-Fuchs*-Synthese.

2.2.2.1.1 Darstellung von 1-Acetyl-2-methoxybenzen 29

2.2.2.1.2 Vorbemerkungen zur Synthese

Die Synthese des Methylethers erfolgt durch eine Veretherung des käuflichen 2-Acetylanisol in einer Kaliumcarbonatlösung in (*N,N*)-Dimethylformamid mit Iodmethan in guter Ausbeute (90 %) nach Variation der Synthesevorschrift von *Fries, Noller und Adams*¹⁶³. Die in meiner Diplomarbeit beschriebene Synthese von *H. Franzen* und *G. Stäuble*¹⁶⁴, in Anlehnung an eine Vorschrift nach *W.A. Davis*¹⁶⁵ und des *Organikums*¹⁶⁶, die sich Dimethylsulfats als Alkylierungsreagenz bedient, führt nur zu unbefriedigenden Ausbeuten.

2.2.2.1.3 Präparative Ergebnisse



Schema 22 : Synthese von **29**.

¹⁶³ Noller, Adams, *Am. Soc.* **1892**, 46, 1893; K. Fries, *Chem. Ber.* **1921**, 54, 712.

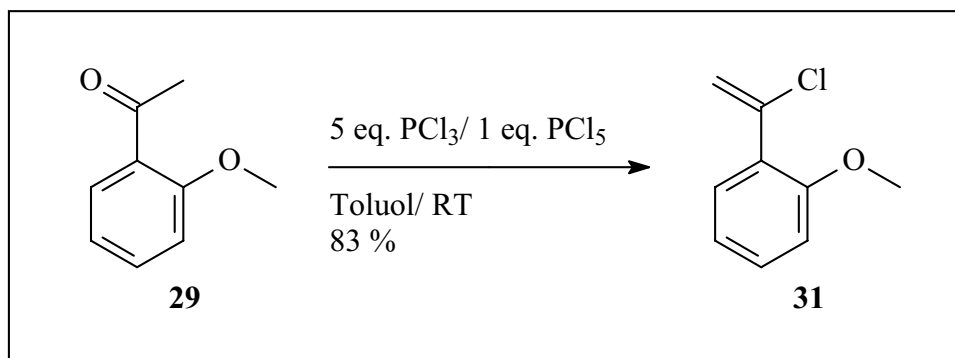
¹⁶⁴ H. Franzen, G. Stäuble, *J. pr.* **1922**, 113, 5775.

¹⁶⁵ W.A. Davis, *Soc.* **1900**, 77, 38.

¹⁶⁶ Organikum, 18. Aufl., *D.V.d.Wiss.*, Berlin **1990**, 196.

Eine Lösung von 2-Acetyl-1-hydroxybenzen **30** in (*N,N*)-Dimethylformamid wird mit Iodmethan versetzt und gerührt. Nach Destillation erhält man den gewünschten Ether **29** in 90 % Ausbeute in Form eines farblosen Öls.

2.2.2.2 Darstellung von 1-(1-Chlorvinyl)-2-methoxybenzen **31**



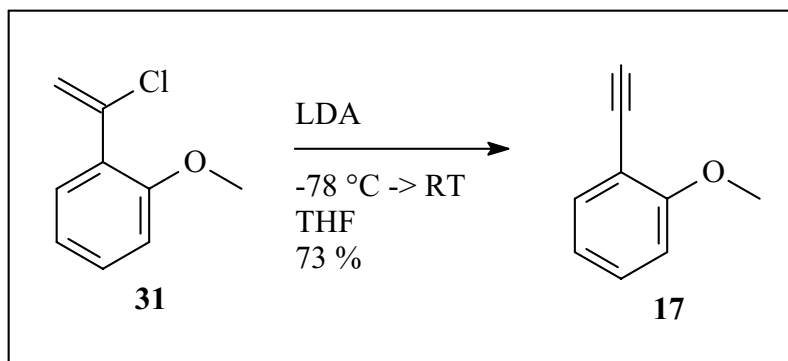
Schema 23 : Synthese von **31**.

Eine Lösung von 1-Acetyl-2-methoxybenzen **29** in Toluol wird zur Aktivierung der Carbonylgruppe mit Phosphortrichlorid versetzt. Anschließend erhält man durch Zugabe von Phosphorpentachlorid dann gewünschte Vinylchlorid **31**, welches destilliertilativ aufgearbeitet und in Form eines gelben Öls in 83 % Ausbeute isoliert wird.

2.2.2.2.1 Bemerkungen

Die Reaktion ist bezüglich der Aufarbeitung noch optimierbar. So ist davon auszugehen, daß die Umsetzung zum Vinylchlorid quantitativ verläuft. Aus einer säulenchromatographischen Aufarbeitung sollten höhere Ausbeuten resultieren. Mit Hilfe der gängigen Eluenten konnte eine saubere Trennung, allerdings nicht erreicht werden.

2.2.2.3 Darstellung von 1-Ethynyl-2-methoxybenzen 17



Schema 24 : Synthese von **17**.

Das Alkin **17** erhält man über eine Eliminierungsreaktion mit 2,3 Äquivalenten *in situ* generiertem Lithiumdiisopropylamid, ausgehend vom 1-(1-Chlorvinyl)-2-methoxybenzen **31**. Man isoliert das Produkt nach destillativer Aufarbeitung in Form eines farblosen Öls in 73 % Ausbeute.

2.2.2.3.1 Bemerkungen

Auch hier ist hinzuzufügen, daß die Darstellung bezüglich der Aufarbeitung optimierbar ist. So ist davon auszugehen, daß der Eliminationsschritt zum Alkin in nahezu quantitativen Ausbeuten verläuft. Eine versuchte säulenchromatographische Trennung gelang mit den gängigen Eluenten nicht, da das Alkin in einer zu breiten Fraktion läuft bzw. sich auf der Säule zersetzt. Die destillative Trennung gelingt zwar, ist aber mit hohen Ausbeuteverlusten behaftet. Es gilt zu bemerken, daß das Alkin nur bedingt unter Argon, bei -30 °C und unter Lichtausschluß lagerfähig ist. So verfärbt sich das Alkin innerhalb weniger Tage rötlich, was auf Oligo- bzw. Polymerisation hinweist.¹⁶⁷

¹⁶⁷ Diese Beobachtung wurde in ähnlicher Form bereits von *F. Hohmann* beschrieben (Dissertation Bonn **1994**, 27).

2.2.2.4 Darstellung von 1-Ethynyl-2-methoxybenzen 17 über die *Corey-Fuchs*- Route

2.2.2.4.1 Vorbemerkungen

Die von *Corey* und *Fuchs*¹⁶⁸ entwickelte Synthese zur Darstellung einer Alkinfunktion ist eine gute Alternative zu den übergangsmetallvermittelten Alkinsynthesen. Sie ist unter weniger anspruchsvollen Bedingungen durchführbar, toleriert eine Vielzahl an funktionellen Gruppen und ist weniger anfällig gegenüber sterisch anspruchsvollen Gruppen. Im allgemeinen erhält man ausgehend von einem Aldehyd durch Umsatz mit einem *Wittig*-analogen Reagenz eine halogenierte Vinylspezies, welche anschließend zum Alkin eliminiert wird. Die hier verwendete modifizierte *Corey-Fuchs*-Synthese wird in der Literatur von *B. Jiang* und *P. Ma* beschrieben.¹⁶⁹

2.2.2.4.2 Darstellung von 2-(2-Methoxyphenyl)-1,1-dibromethen 32

2.2.2.4.2.1 Vorbemerkungen

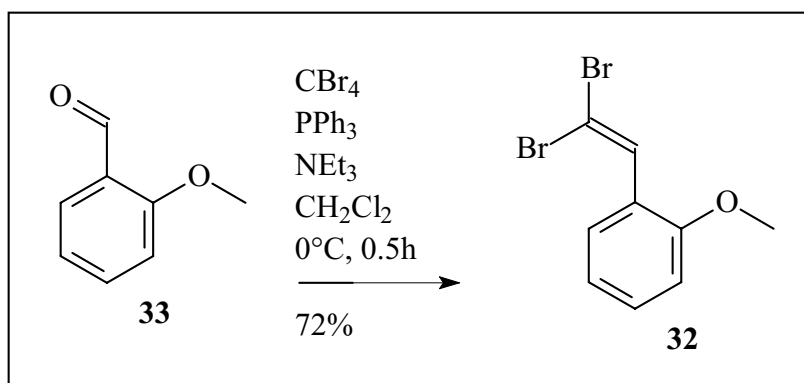
Ausgehend von dem käuflichen 2-Methoxybenzaldehyd **33** erhält man über die Umsetzung mit einem aus Tetrabrommethan und Triphenylphosfin *in situ* generierten Wittigreagenz das resultierende Dibromethen. Die Wahl des eingesetzten Wittigreagenzes bestimmt die bei der nachfolgenden Eliminierung verwendete Base und damit die Reaktionsbedingungen mit. In der Literatur wird auch die Synthese über Monobromide bzw. -chloride als Zwischenstufe beschrieben. Diese wird aber anschließend unter drastischeren Bedingungen mit Lithiumamalgam, *t*-Butyllithium, Kalium-*t*-butylat, *Schlosserbase* oder elementarem Magnesium eliminiert. Dies bedeutet eine Einschränkung bzgl. der funktionellen Gruppen und ist weiterhin mit schlechteren Ausbeuten behaftet.¹⁷⁰

¹⁶⁸ E.J. Corey, P.L. Fuchs *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769.

¹⁶⁹ B. Jiang, P. Ma, *Synth. Commun.* **1995**, 25, 3941.

¹⁷⁰ L. van Hijfte, M. Kolb, P.T. Witz, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769; M. Matsumoto, K. Kuroda, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 4021.

2.2.2.4.2.2 Präparative Ergebnisse



Schema 25 : Synthese von **32**.

Das Dibromid **32** erhält man mittels Umsetzung einer bei 15°C *in situ* generierten Lösung des *Wittig*-Reagenzes, die auf 0°C gekühlt, mit Aldehyd **33** versetzt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält das Dibromid **32** in Form eines hellgelben Öls in einer Ausbeute von 72 %.

2.2.2.4.2.3 Bemerkungen

Die Synthese des Dibromethens gelingt nicht immer in guten Ausbeuten. Die angegebenen 72 % sind ein Mittelwert. Die Reaktion verhält sich empfindlich gegenüber Feuchtigkeit sowie erhöhten Temperaturen. Die Verwendung getrockneter Lösungsmitteln und eine strenge Temperaturkontrolle sind also unumgänglich.

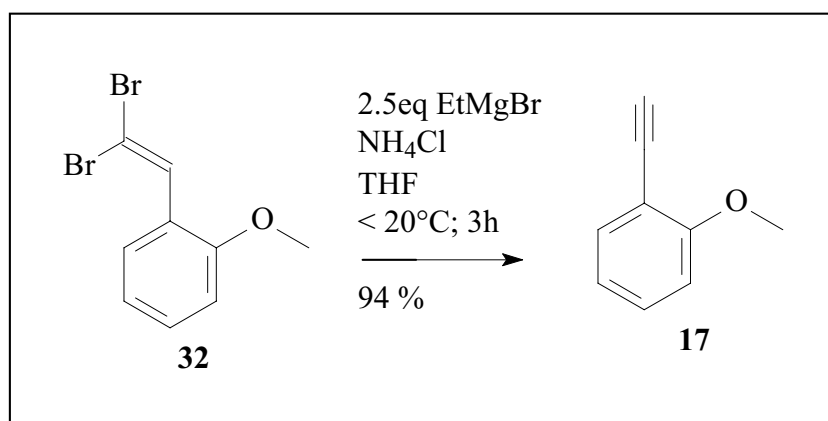
Das eingesetzte Triphenylphosphin beeinträchtigt die säulenchromatographische Aufarbeitung stark. Diese gestaltet sich daher einfacher, wenn man das überschüssige Triphenylphosphin durch Ausfällen in einem unpolaren Lösungsmittel, in diesem Fall Hexan, zuvor abtrennt.

2.2.2.4.3 Synthese von 1-Ethynyl-2-methoxybenzol **17**

2.2.2.4.3.1 Vorbemerkungen

Der Eliminierungsschritt erfolgt durch das *Grignard*-Reagenz Ethylmagnesiumbromid.¹⁷¹ Dieses toleriert gegenüber den normalerweise angewendeten Eliminierungsreagenzien ein breiteres Spektrum an funktionellen Gruppen. Auch zeichnet sich das verwendete *Grignard*-Reagenz durch seine wesentlich einfachere Handhabbarkeit aus, im Gegensatz zu den oben erwähnten Reagenzien wie z.B. *tert.*-Butyllithium.

2.2.2.4.3.2 Präparative Ergebnisse



Schema 26 : Synthese von 1-Ethynyl-2-methoxybenzol **17**

Die Synthese des Alkins **17** gelingt ebenfalls über eine Eliminierungsreaktion. Ausgehend vom Dibromethen **32** wird mit dem *in situ* generierten *Grignard*-Reagenz Ethylmagnesiumbromid Alkin **17** erhalten und nach anschließender fraktionierter Destillation Produkt mit 94 % Ausbeute in Form eines farblosen Öls isoliert.

¹⁷¹ E.R.H. Jones, M.C. Whiting, *Org. Synthesis*, Coll. Vol. IV, 792.

2.2.2.4.3.3 Bemerkungen

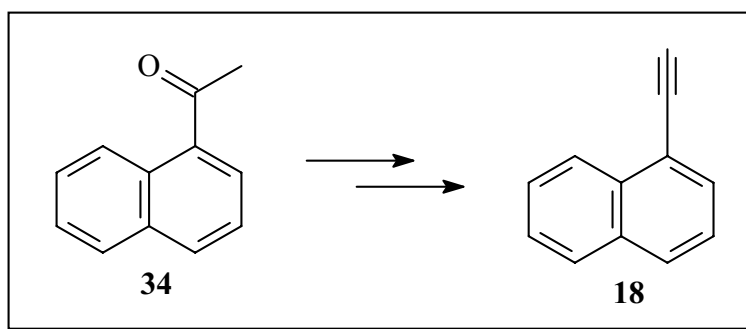
Die Reaktion verläuft sicherlich quantitativ. Die geringen Ausbeuteverlust (Ausbeute von 94 %) läßt sich auf die Destillation zurückführen. Auch hier muß bemerkt werden, dass das Produkt sich nach wenigen Tagen unter Inertbedingungen, unter Ausschluß von Licht bei – 30 °C rötlich verfärbt, was auch hier wieder auf eine Oligo- bzw. Polymerisierung hinweist.

2.2.2.4.4 Diskussion

Die hier vorgestellte Syntheseroute bietet aufgrund der dabei zu erzielenden guten Ausbeute und den leicht zugänglichen Edukten einen guten und schnellen Zugang zu der Klasse der Alkine. Berücksichtigt man die für übergangsmetallkatalysierten Kupplung ungünstigen elektronischen und sterischen Verhältnisse der aromatischen Komponenten, erhält diese Route durch die guten Ausbeuten ein größeres Gewicht.

2.2.2.5 Darstellung von 1-Ethinylnaphthalen 18

2.2.2.5.1 Präparative Ergebnisse



Schema 27 : Synthese von 18.

Die Synthese des 1-Ethinylnaphthalens 18 erfolgt analog der oben vorgestellten Syntheseroute des 1-Ethynyl-2-methoxybenzens 21 und wird bereits in meiner Diplomarbeit beschrieben, wobei es im Rahmen dieser Dissertation gelungen ist, die Ausbeute zu

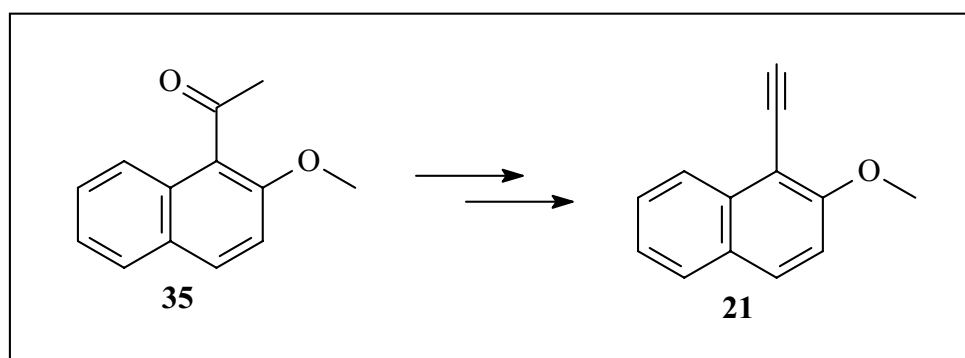
optimieren. Ausgehend von dem 1-Acetylnaphthalen **34** erhält man gewünschte Produkt in Form eines hellgelben Öls in 73 % Ausbeute¹⁷².

2.2.2.5.2 Bemerkungen

Auch hier verbleibt der Hinweis, daß auch dieses Alkin unter den oben angegebenen Bedingungen nur 4-5 Tage ohne merkliche Rotfärbung bzw. Zersetzung lagerbar ist.

2.2.2.6 Darstellung von 1-Ethynyl-2-methoxynaphthalen **21**

2.2.2.6.1 Präparative Ergebnisse



Schema 28 : Synthese von **21**.

Die Synthese des Alkins **21** erfolgt analog der Syntheseroute nach Gandour und wird ebenfalls bereits in meiner Diplomarbeit beschrieben. Auch hier ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen die Ausbeute zu optimieren. Ausgehend von dem 1-Acetyl-2-methoxynaphthalen **35** erhält man das Produkt **21** in Form pastellfarbener Kristalle in 71 % Ausbeute.

¹⁷² B. Niethen Diplomarbeit, Bonn, 1997.

2.2.2.7 Syntheserouten zur Darstellung *ortho*-, *ortho'*-disubstituierter Phenylacetylene und deren Derivate

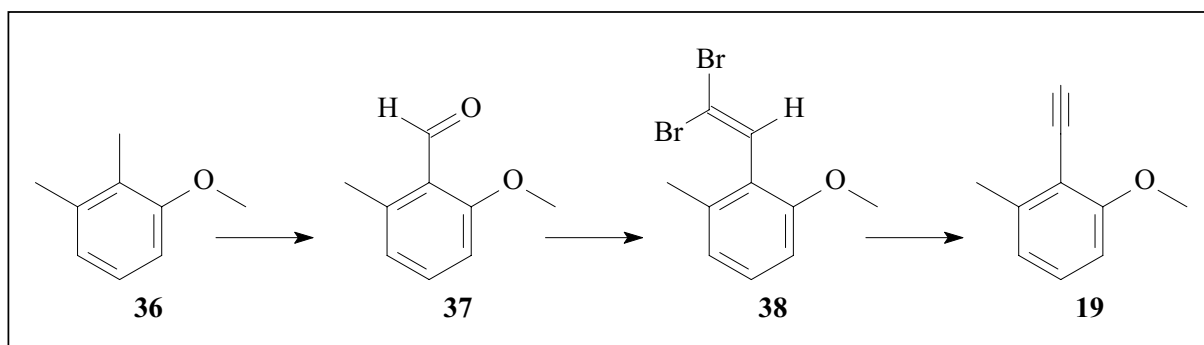
2.2.2.7.1 Vorbemerkungen

Wie die Erfahrungen aus der Diplomarbeit gezeigt haben, liefern die naphthylsubstituierten Alkine instabile Anellierungsprodukte. Es gilt also, einen allgemeinen Zugang zu einer Klasse von Alkinen zu finden, die unter milderen Bedingungen und schneller reagieren und deren Anellierungsprodukte die oben aufgestellten Anforderungen erfüllen.

2.2.2.7.2 Syntheseroute zum 1-Ethynyl-2-methoxy-6-methylbenzol **19**

2.2.2.7.2.1 Vorbemerkungen

Die Synthese des 1-Ethynyl-2-methoxy-6-methylbenzols **19** gelingt über die oben beschriebene *Corey-Fuchs*-Synthese. Ausgehend vom 2,3-Dimethylanisol **36**, das in einer Oxidation mit Kaliumperoxodisulfat und einem Äquivalent Kupfersulfat selektiv in den *ortho*-ständigen Aldehyden **37** überführt wird, erzeugt man das mit Triphenylphosphin und Tetrabromkohlenstoff in einer *Wittig*-analogen Reaktion erhaltene Vinylidendibromid **38**, aus dem man durch eine Eliminierung mit Ethylmagnesiumbromid das resultierende Alkin **19** erhält (Schema 29).



Schema 29 : Gewählte Syntheseroute zum Alkin **19**.

Von der ebenfalls denkbaren Synthese über die übergangsmetallkatalysierte Kupplung von Arylhalogeniden wird aus oben genannten Gründen abgesehen. Die Synthese, die auf der Acetylspezies basieren würde, erscheint ebenfalls als gangbar. Das 2-Acetyl-6-methylanisol

verhält sich wesentlich stabiler gegenüber einer Oxidation. Die Reaktion zur Carbonsäure verläuft nicht quantitativ und bedarf so noch einer weiteren Oxidation mit Braunstein. Aus der anschließend zum Säurechlorid überführten Säure erhält man mit Methyllithium das entsprechende Keton.¹⁷³ Diese drei weiteren Syntheseschritte lassen diese Route aus ökonomischen Gesichtspunkten als nicht sinnvoll erscheinen, zudem der beschriebene Aldehyd **37** unter den angewendeten Bedingungen problemlos zu handhaben ist. Aus diesem Grund wurde die zuerst beschriebene Route gewählt, die das Alkin in guten Ausbeuten liefert.

2.2.2.7.2.2 Darstellung von 2-Methoxy-6-methylbenzaldehyd **37**

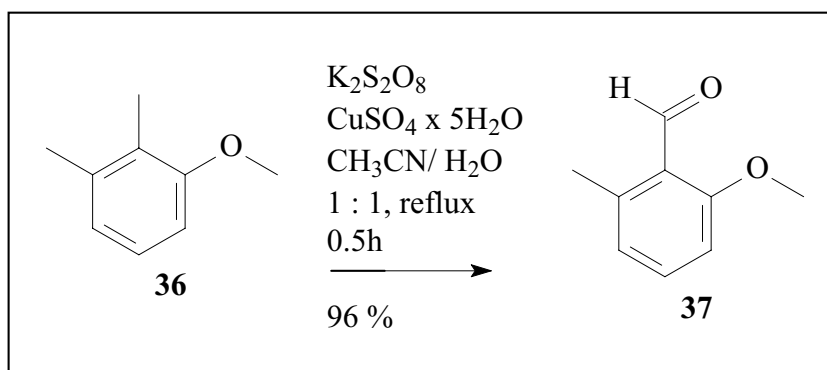
2.2.2.7.2.2.1 Vorbemerkungen

Die Darstellung des Aldehyds **37** ist in der Literatur hinreichend beschrieben.¹⁷⁴ Es ist allerdings anzumerken, daß die benutzten Lösungsmittel im Ultraschallbad von Sauerstoffresten befreit und mit Argon gesättigt werden müssen. Der Grund hierfür liegt in der Oxidationsempfindlichkeit der in der Reaktion entstehenden Kupferspezies. So wird beschrieben, daß die Oxidation zum Aldehyd nur bei der Zugabe von einem Äquivalent Kupfersulfat vollständig verläuft. Verringert man das Verhältnis bis zur katalytischen Menge erhält man hingegen lediglich den Alkohol. Auch gilt es anzumerken, daß Versuche mit Natriumperoxodisulfat anstelle des Kaliumsalzes zu keinem Ergebnis führten. Erklärungen wurden in der angegebenen Literatur nicht gefunden.

¹⁷³ J.P. Michael, A.S. Parsons, *Tetrahedron*, **1996**, Vol. 52, No. 6, 2209; S.D. Carter, T.W. Wallace, *Synthesis*, **1983**, 1000.

¹⁷⁴ F.M. Hauser, S.R. Ellenberger, *Synthesis* **1983**, 723-24; E.J. Eisenbraun, *J. Org. Synth.*, Coll. Vol. 5, **1973**, 310-14.

2.2.2.7.2.2.2 Präparative Ergebnisse



Schema 30 : Synthese von **37**.

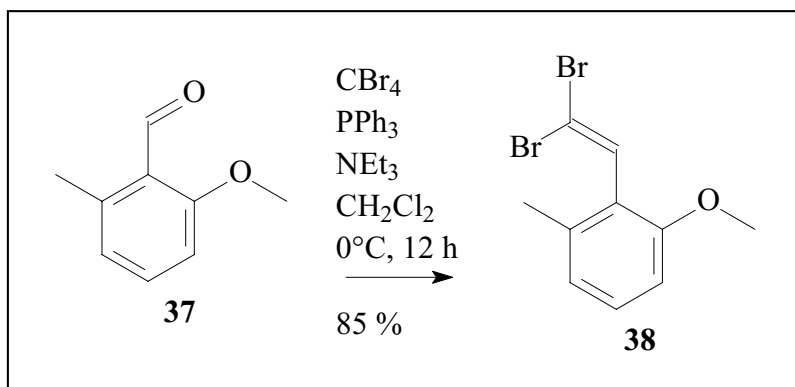
Die Darstellung des Aldehydes **37** gelingt ausgehend vom 2,3-Dimethylanisol **36** mit Kupfersulfatpentahydrat als Elektronentransfermediator und Kaliumperoxodisulfat als Oxidationsmittel. Nach anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung isoliert man das gewünschte Produkt in 96 %iger Ausbeute in Form eines hellgelben Öls.

2.2.2.7.2.2.3 Diskussion

Die leichte Gelbfärbung des Produktes läßt sich auf die literaturbeschriebene Empfindlichkeit gegenüber Licht und Oxidation des Aldehydes zurückführen, welche durch den elektronenreichen Aromaten verstärkt wird. Die entsprechenden Verunreinigungen liegen aber unterhalb der analytischen Erfassungsgrenze. *J.P. Michael* und *A.S. Parsons* weisen auf eine starke Zersetzung während der von ihnen durchgeführten destillativen Aufarbeitung hin und setzten daher den Aldehyden ohne vorherige Aufarbeitung weiter in ihrer Alkaloidsynthese ein. Die Handhabung des beschriebenen Aldehydes gestaltet sich unter Schlenkbedingungen unter Argonatmosphäre allerdings als unproblematisch.

2.2.2.7.2.3 Darstellung von 2-(2-Methoxy-6-methylphenyl)-1,1-dibromethen 38

2.2.2.7.2.3.1 Präparative Ergebnisse

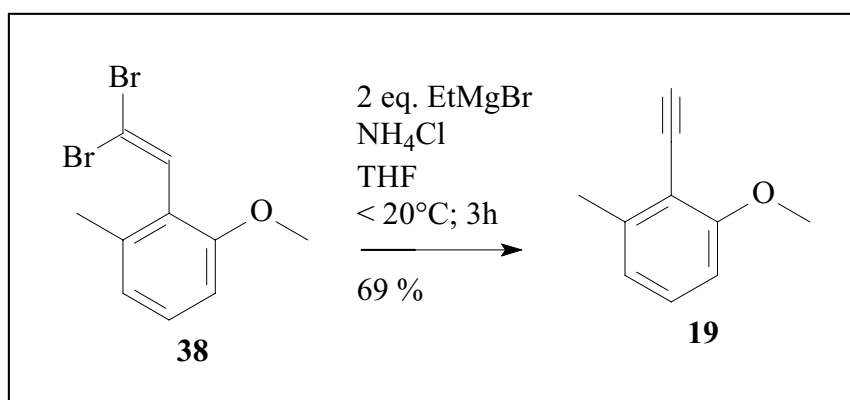


Schema 31 : Synthese von **38**.

Die Darstellung des Dibromids **38** verläuft analog 2.2.2.4.2. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man das Produkt in Form eines gelben Öls in einer Ausbeute von 85 %.

2.2.2.7.2.4 Darstellung von 1-Ethynyl-2-methoxy-6-methylbenzol 19

2.2.2.7.2.4.1 Präparative Ergebnisse



Schema 32 : Synthese von **19**.

Auch hier gelingt die Darstellung des Alkins **19** nach der unter **2.2.2.4.3** beschriebenen Reaktion. Man erhält nach säulenchromatographischer Aufarbeitung Verbindung **19** in Form eines farblosen Öls in einer Ausbeute von 69 %.

2.2.2.7.2.4.2 Bemerkungen

Wie bei den oben erwähnten Alkinen weist auch **19** nach einigen Tagen eine leichte Verfärbung auf. Die hier vorgestellte Syntheseroute erweist sich als leistungstark, und man erhält das Alkin **19** in guten Ausbeuten. Sie wird in weiteren Synthesen zum Aufbau der Alkinfunktion verwendet.

2.2.2.8 Syntheserouten zur Einführung beliebiger ortho-ständiger Substituenten

2.2.2.8.1 Vorbemerkungen

Der Anspruch und die Idee war es, eine Syntheseroute zu finden, die einen guten Zugang zu einem breiten Spektrum an *ortho*, *ortho'*-disubstituierten Phenylacetylenen bietet. Man erhält so die Möglichkeit, die Atropisomerisierungsbarriere aus der nachfolgenden Anellierung resultierenden Biaryle energetisch zu variieren. Weiterhin bietet die Benzanellierung mit den hier dargestellten Alkinen einen weiteren Einblick über den Einfluß sterisch anspruchsvoller Substituenten des Alkins auf die Reaktion.

2.2.2.8.2 Durchgeführte Arbeiten

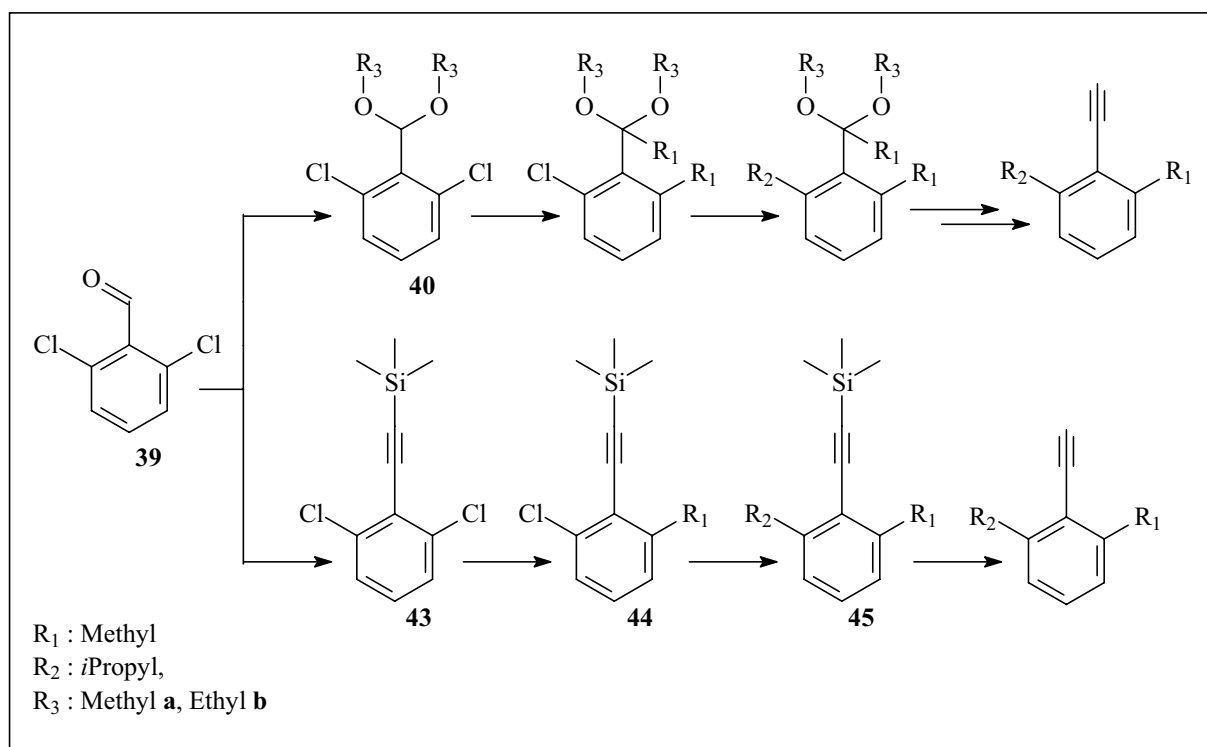
2.2.2.8.2.1 Syntheseroute über die Bildung eines Arylanions

2.2.2.8.2.1.1 Vorbemerkungen

Eine mögliche Syntheseroute verläuft über die nukleophile aromatische Substitution. Sie bietet durch den gut untersuchten Halogen-Metall-Austausch ein breites Spektrum an Substraten.

Hier können elektronische Einflüsse der verschiedenen Substituenten zur Produktkontrolle ausgenutzt werden. Da das alkylsubstituierte Arylanion aufgrund des +I-Effekts der Alkylgruppe bezüglich einer S_NAr elektronisch ungünstiger als ein halogensubstituiertes ist, sollte ein solches daher schwerer darzustellen sein. Bei kinetisch kontrollierter Reaktionsführung sollte ein einfacher Austausch eines Chlorsubstituenten durch eine Alkylgruppe in ortho-Position möglich sein. In einem zweiten Reaktionsschritt sollte ein weiterer Halogen-Metallaustausch gelingen, der den zweiten Alkylsubstituenten liefert.

Aus diesen Überlegungen ergeben sich zwei mögliche Ansätze für die Synthese. Zum einen die Syntheseroute über die Zwischenstufe eines Acetals, welches für den anschließenden Aufbau der Alkinfunktionalität über die oben beschriebene Synthese nach *R.D. Gandour* nötig ist. Zum anderen bietet sich die Möglichkeit, zuerst die Alkinfunktionalität aufzubauen, zu schützen und anschließend den Substituten austausch am Aromaten durchzuführen. Beide Syntheseansätze werden in Schema 33 skizziert.



Schema 33 : Synthesestrategien zur Darstellung *ortho*, *ortho'*-disubstituierter Phenylacetylene

2.2.2.8.3 **Synthese über eine Acetalzwischenstufe**

2.2.2.8.3.1 **Vorbemerkungen**

Ausgehend von dem käuflichen 2,6-Dichlorbenzaldehyd **39** muß drei Gegebenheiten Rechnung getragen werden. Zum einen ist das benzylständige Wasserstoffatom des Acetals acide und wird daher durch eine Base wie *n*-Butyllithium abstrahiert, zum anderen sollte der zuerst eingeführte Substituent einen geringen sterischen Anspruch besitzen und auch die Stabilität des im zweiten Lithiierungsschritt erzeugten Arylanions durch einen starken +I-Effekt nicht wesentlich herabsetzen.

Bei der Umsetzung des so generierten Arylanions mit Iodmethan entsteht zuerst das Ketal des 1-Acetyl-2,6-dichlorbenzens, welches nach anschließender Hydrolyse über die Route nach *R. D. Gandour* in das resultierende Alkin überführt werden kann. Ein zweites Äquivalent *n*-Butyllithium liefert das Arylanion, welches mit einem weiteren Äquivalent Iodmethan den monosubstituierten Aromaten bildet.

Bei der Verwendung von *tert.*-Butyllithium koordiniert der Sauerstoff des Acetals an das Lithium des *tert.*-Butyllithiums und unterstützt so den Halogen-Metallaustausch an der *ortho*-Position. Das so erhaltene Arylanion kann dann unter kinetischer Kontrolle mit einem Äquivalent Alkylhalogenid in einer S_N2-Reaktion umgesetzt werden.

2.2.2.8.3.2 **Durchgeführte Arbeiten**

2.2.2.8.3.2.1 **Darstellung des Methyl- sowie des Ethylacetals 40a, 40b**

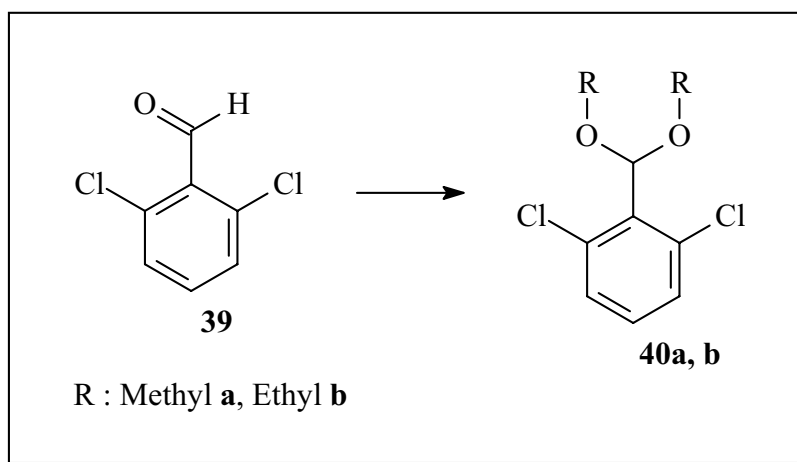
2.2.2.8.3.2.1.1 **Vorbemerkungen**

Auch die Wahl des Acetals gestaltet sich nicht als unproblematisch. Das Acetal aus Glykol und Benzaldehyd, welches ein cyclisches 1,3-Dioxolan bilden würde, liefert bei der Umsetzung mit Lithiumorganylen die Disproportionierungsprodukte Ethen und das entsprechende Benzoessäurederivat.¹⁷⁵ Aus diesem Grund werden bei den durchgeführten Arbeiten nur offenkettige Acetale eingesetzt.

¹⁷⁵ D. Horton, W. Weckerle, *Carbohydr. Res.* **1988**, 174, 305.

In der Literatur wird eine Vielzahl an Zugangswegen zu den Acetalen beschrieben. Eine Darstellungsweise ist die Umsetzung mit dem entsprechenden Orthoameisensäureester des eingesetzten Alkohols, welcher als wasserentziehendes Reagenz fungiert. Hier werden zwei unterschiedliche Routen beschriftet, im entsprechenden Alkohol unter Rückflussbedingungen¹⁷⁶ oder bei Raumtemperatur mit Ammoniumnitrat.¹⁷⁷

2.2.2.8.3.2.1.2 Präparative Ergebnisse



Schema 34 : Synthese von **40a, b**.

Zu einer im der Wärme gesättigten Lösung von Ammoniumnitrat in einem Äquivalent absoluten Ethanol wird der Benzaldehyd und ein Äquivalent Orthoameisensäuretriethylester gegeben und stehen gelassen. Nach einer Reaktionszeit von 14 Tagen, wobei der Reaktionsverlauf über GC-MS-Kontrolle verfolgt wird, quencht man die Reaktion mit Pyrrolidin. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man das Acetal **40b** in einer Ausbeute von 17 % in Form eines farblosen Öls. Das Ethylderivat besitzt in der GC-MS-Analyse eine Retentionszeit von 6.6 sec (Methode m3b), das entsprechende Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak des Produktes von 248 u.

Bei der Umsetzung des Aldehyds **39** mit dem Orthoameisensäuremethylesters in Methanol kommt es unter den oben genannten Bedingungen zu keiner Reaktion.

Ein anderer möglicher Zugang könnte sich durch Erwärmung unter Zugabe katalytischer Mengen an *p*-Toluensulfonsäurehydrat bieten. So wird der Aldehyd **39** mit vier Äquivalenten

¹⁷⁶ A. Johannisian, E. Akunian, *Bull. Univ. état R.S.S. arménie* **1930**, No. 5, 235;

¹⁷⁷ *Organikum* **1990**, Aufl. 18, DVW, Berlin, 397.

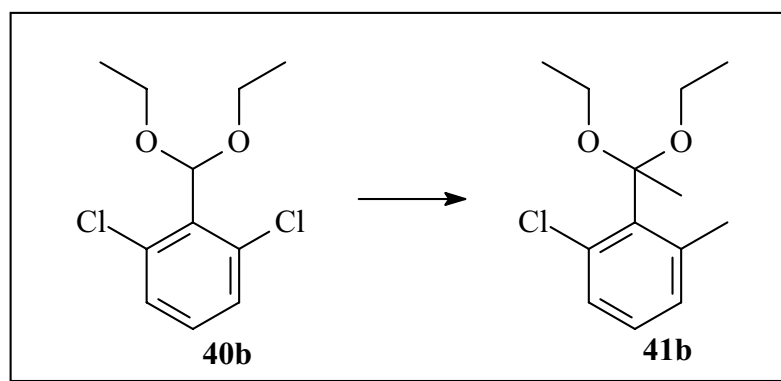
Orthoameisensäuretriethylester in Ethanol gelöst und unter Rückfluß erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden unter GC-MS-Reaktionskontrolle wird die Reaktion abgebrochen und verworfen.

2.2.2.8.3.2.1.3 Diskussion

Die angewendeten Methoden liefern das gewünschte Acetal **40b** nur in geringen Ausbeuten bzw. gar nicht und bedürfen daher der Optimierung. Das Acetal **40a** wird nicht erhalten.

2.2.2.8.3.2.2 Versuchte Darstellung des substituierten Ketals

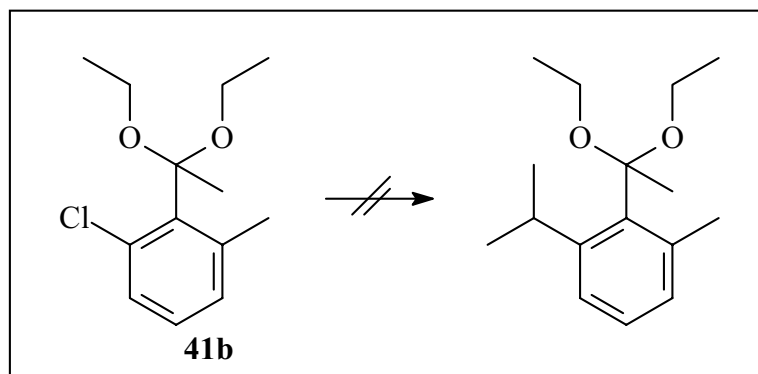
2.2.2.8.3.2.2.1 Präparative Ergebnisse



Schema 35 : Synthese von **41b**.

Zu einer Lösung des Acetals **40b** in Tetrahydrofuran gibt man bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Äquivalent *n*-Butyllithiumlösung. Nach Zugabe von einem Äquivalent Iodmethan erwärmt man, um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten, auf Raumtemperatur. Bei einer Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden zwei Äquivalente *n*-Butyllithium zugeben und wiederum auf Raumtemperatur erwärmt. Die Zugabe zwei weiterer Äquivalente Iodmethan erfolgt wieder bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach erneutem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktion gequencht und säulenchromatographisch aufgearbeitet. Man erhält das Ketal **41b** in einer Ausbeute von 63 % in Form eines farblosen Öls. Das GC-MS zeigt das Produkt mit einer Retentionszeit von 6.59 Min. Das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak der Verbindung von 242 u.

Den oben angestellten Überlegungen folgend wurde die Einführung des zweiten Alkylsubstituenten unter denselben Bedingungen versucht.



Zu einer Lösung des Ketals **41b** in Tetrahydrofuran gibt man bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwei Äquivalente *n*-Butyllithium. Man verfährt wie oben beschrieben und gibt dann 2 Äquivalente 2-Brompropan hinzu. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und quencht die Reaktion. Das GC-MS-Spektrum und auch das Dünnschichtchromatogramm zeigen eine Vielzahl an Produkten. Auch über die Suchfunktion der GC-MS-Software war es nicht möglich, den Molekülionenpeak des gewünschten Produktes zu finden, was die Annahme nahe legt, dass das gewünschte Produkt nicht entstanden ist. In einem weiteren Versuch wird das Ketal **41b** mit zwei Äquivalenten *tert.*-Butyllithium umgesetzt. Aber auch hier erfolgte keine Bildung des gewünschten Produktes.

2.2.2.8.3.2.3 Diskussion

Die Bildung des Acetals **40b** gelingt nur in geringen Ausbeuten und nach langer Reaktionszeit von 14 Tagen. Schon daher erscheint diese Route als nicht praktikabel. Nur der Austausch des ersten Halogenatoms gelingt mit 63 % in zufriedenstellenden Ausbeuten. Der zweite Austausch gelingt dagegen nicht. Dieses könnte zum einen an elektronischen oder an sterischen Gründen liegen. Ganz besonders jedoch erscheint eine Deprotonierung der neu eingeführten Methylgruppe bevorzugt. Von dieser Route wird daher abgesehen.

2.2.2.8.4 Synthese nach Schützung der Alkinfunktionalität

2.2.2.8.4.1 Vorbemerkungen

Der Vorteil dieser Syntheseroute ist, daß die Chloratome am Aromaten sterisch leichter zugänglich sind und so die Zweitsubstitution, die bei der Route über das Acetal nicht mehr gelang, zu ermöglichen. Der Halogen-Metallaustausch könnte somit schneller als der Deprotonierungsschritt erfolgen. Nachteilig wirkt sich allerdings aus, dass der chelatisierende Effekt des Sauerstoffs sich hier nicht mehr begünstigend auswirken kann.

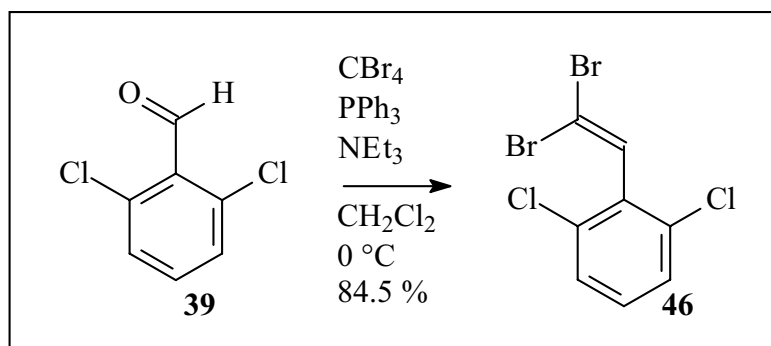
2.2.2.8.4.2 Durchgeführte Arbeiten

2.2.2.8.4.2.1 Vorbemerkungen

Ausgehend von dem käuflichen 2,6-Dichlorbenzaldehyd **39** bietet sich die unter **2.2.2.4** beschriebene Syntheseroute nach *Corey* und *Fuchs* an. Die Schützung der Alkinfunktion mit Trimethylsilylchlorid kann hierbei direkt bei dem Quenchen des Eliminierungsproduktes oder nachträglich erfolgen.

2.2.2.8.4.2.2 Darstellung des 2-(2,6-Dichlorphenyl)-1,1-dibromethens **46**

2.2.2.8.4.2.2.1 Präparative Ergebnisse



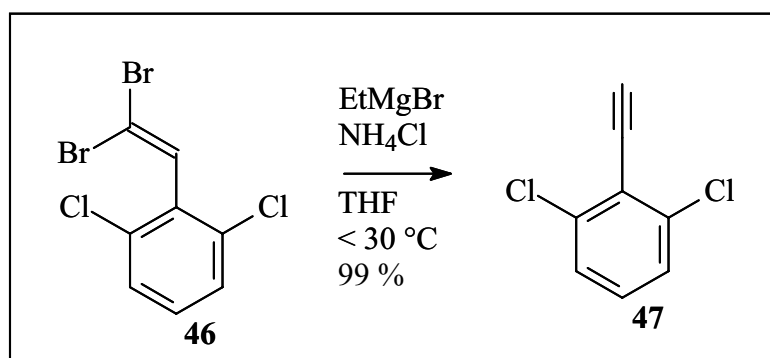
Schema 36 : Synthese von **46**.

Die Reaktion wird analog 2.2.2.4.2 durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man das Dibromid **46** mit 84.5 % Ausbeute in Form eines orange-gelben Öls.

Das GC-MS Spektrum zeigt die Verbindung mit einer Retentionszeit von 6.60 Minuten (Methode m3b). Das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak der Verbindung **46** von 330 u und das Isotopenmuster der Brom und Chloratome. Die erhaltenen Verschiebungen und Kopplungen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum stimmen mit den erwarteten Werten überein.

2.2.2.8.4.2.3 Darstellung von 2,6-Dichlor-1-ethinylbenzen **47**

2.2.2.8.4.2.3.1 Präparative Ergebnisse



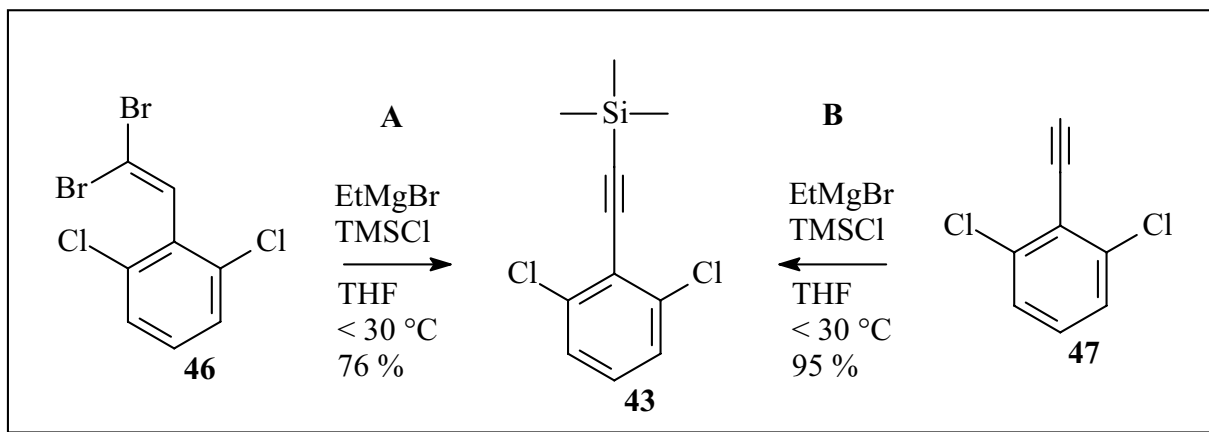
Schema 37 : Synthese von **47**.

Die Synthese des Alkins gelingt ausgehend von dem Dibromid **46**. Man erhält nach säulenchromatographischer Aufarbeitung das Alkin **47** mit 98.7 % Ausbeute in Form eines farblosen Öls.

Im Massenspektrum findet man den Molekülionenpeak von 171 u und das Abspaltungsmuster der beiden Chloratome. Die Verbindung besitzt im GC-MS-Spektrum eine Retentionszeit von 4.44 Min (Methode m3b). Im ^1H -NMR-Spektrum findet man das Signal des Alkinprotons mit einer typischen Verschiebung von 3.68 ppm und alle weiteren Protonen der Verbindung. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Signale der Alkinkohlenstoffatome bei 84.6 und 78.3 ppm und der aromatischen Kohlenstoffatome.

2.2.2.8.4.2.4 Darstellung von 1-(2-Trimethylsilylethynyl)-2,6-dichlorbenzen 43

2.2.2.8.4.2.4.1 Präparative Ergebnisse



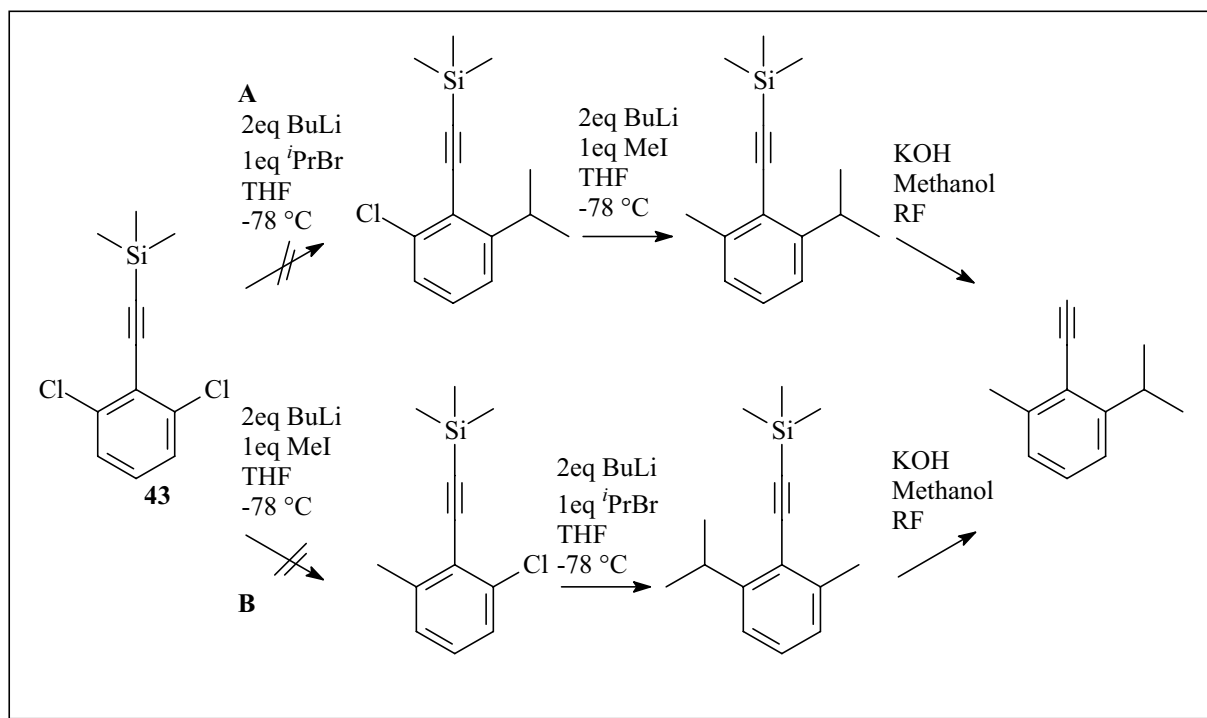
Schema 38 : Synthese von **43**.

Die in Schema 38 als Route **A** gekennzeichnete Synthese verläuft analog **2.2.2.4.3** mit der Abänderung, daß anstelle der Ammoniumchloridlösung Trimethylsilylchlorid zum Quenchen der Reaktion verwendet wird. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man das geschützte Alkin **43** in 76 % Ausbeute in Form eines gelben Öls. In dem als Route **B** gekennzeichneten Versuch wird das Alkin **47** mit Ethylmagnesiumbromid deprotoniert und dann Trimethylsilylchlorid im Überschuß zugetropft. Nachdem man die Reaktion über Nacht hat rühren lassen, arbeitet man wie oben beschrieben auf. Man erhält das geschützte Alkin **43** in einer Ausbeute von 95 %.

Die Verbindung besitzt in der GC-MS-Messung eine Retentionszeit von 6.58 Min (Methode m3b). Im Massenspektrum lassen sich der Molekülionenpeak von 243 u und die sukzessive Abspaltung der Methylgruppen beobachten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Signale der aromatischen Protonen, ebenso die der Trimethylsilylgruppe bei 0.35 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man die Signale aller aromatischen Kohlenstoffatome, die der Alkinkohlenstoffatome findet man bei 72.2 und 71.8 ppm und die der Trimethylsilylgruppe bei 1.08 ppm.

2.2.2.8.4.2.3 Durchführung der entwickelten Synthese von unterschiedlich *ortho*, *ortho'*-disubstituierten Phenylacetylenen

2.2.2.8.4.2.3.1 Präparative Ergebnisse



Schema 39: Diskutierte Syntheseroute zu unsymmetrisch *ortho*, *ortho'*-disubstituierten Phenylacetylenen.

Das Alkin **43** wird in Tetrahydrofuran gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit zwei Äquivalenten *tert.*-Butyllithium umgesetzt, wobei sich die Lösung orange verfärbt. Nach Erwärmen auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgt anschließend die Zugabe von 2-Brompropan, wobei die Lösung eine tief-dunkle Färbung annimmt. Nach der Zugabe von weiteren zwei Äquivalenten *tert.*-Butyllithium wird die Lösung mit Iodmethan versetzt, man beobachtet eine Grünfärbung der Reaktionslösung. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich die Lösung hellgelb färbt. Nach Aufarbeiten mit wässriger Ammoniumchloridlösung zeigt das GC-MS-Spektrum sowie das Dünnschichtchromatogramm eine Vielzahl an Produkten. Mit Hilfe der Suchoption des GC-MS kann weder der Molekülpeak des Edukts noch der gewünschten Produkte gefunden werden. Der Ansatz wird verworfen.

In einem weiteren Versuch wird die Abfolge der Zugabe der Edukte umgekehrt. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Umsatz mit *tert.*-Butyllithium zuerst mit Iodmethan und

anschließend mit 2-Brompropan versetzt. Aber auch hier kommt es nicht zur Bildung des gewünschten Produktes.

Um auszuschließen, daß ein Proton der Trimethylsilylgruppe von dem *tert.*-Butyllithium abstrahiert wird, was durch Folgereaktionen eine Vielzahl an Produkten liefern würde, wird der Versuch mit der schwächeren Base *n*-Butyllithium wiederholt. Aber auch hier kommt es nicht zur Bildung des gewünschten Produkts.

Der Weg über die Bildung eines Arylanions liefert nicht den gewünschten Zugang zu unsymmetrisch *ortho*, *ortho'*-disubstituierten Phenylacetylenen. Der Austausch eines Chloratoms durch eine Methylgruppe ist zwar möglich, die anschließende Folgereaktion, die Substitution des zweiten Halogenatoms, gelingt aus den oben aufgeführten Überlegungen nicht. Somit erscheint diese Syntheseroute als ungeeignet.

2.2.2.8.4.2.4 Diskussion

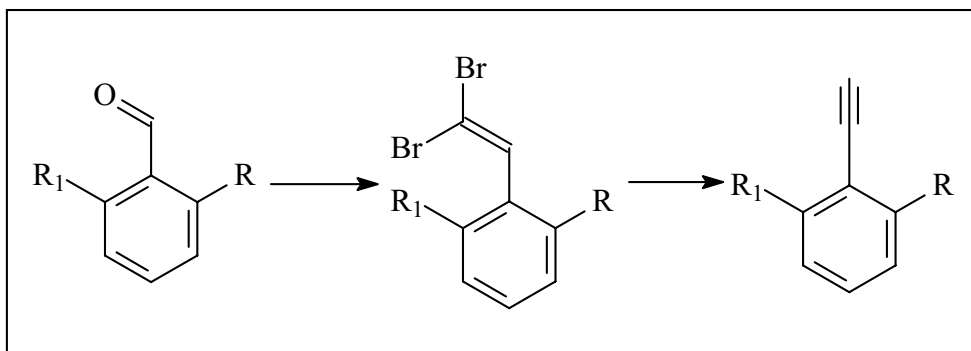
Der Weg über die intermediäre Bildung eines Arylanionspezies muß aus mehreren Gründen verworfen werden. Die Synthese der nötigen Acetalstufen ist auf den hier besprochenen Wegen nur in schlechten Ausbeuten und sehr langsam möglich. Die darauf folgende Substitution gelingt nicht bzw. nicht vollständig. Die hier beschriebene Syntheseroute erweist sich als nicht durchführbar und wird daher nicht weiter verfolgt.

2.2.2.8.5 Alternative Routen zur Darstellung unsymmetrischer *ortho*-, *ortho'*-disubstituierten Phenylacetylene

Die hier vorgestellten Methoden zeigen einen einfachen und zu vielen funktionellen Gruppen toleranten Weg zu der Alkinfunktion.

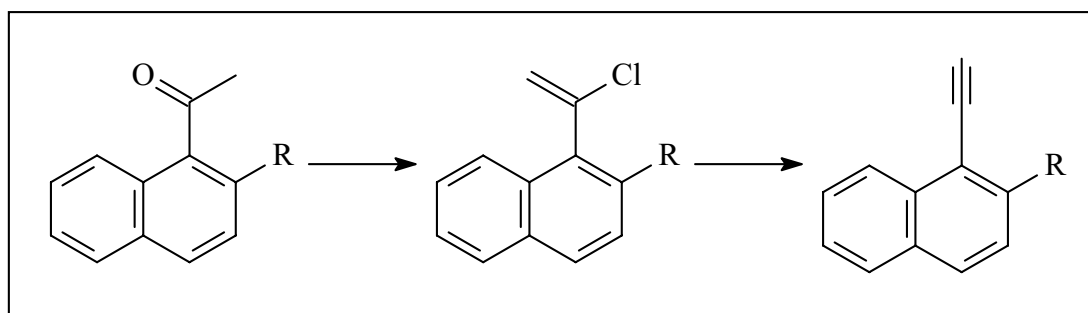
Die von *E. J. Corey* und *P. L. Fuchs* vorgestellte Reaktion ist ein effizientes Werkzeug in der Synthese der organischen Chemie zur Darstellung terminaler Alkine, bei der ein Aldehyd mit einem *Wittig*-analogen Reagenz umgesetzt wird und durch anschließende Eliminierungsreaktion das gewünschte Alkin erhalten wird (Schema 40).¹⁷⁸

¹⁷⁸ E.J. Corey, P.L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 36, 3769.



Schema 40 : Alkylsynthese nach E.J. Corey und P.L. Fuchs.

Eine weitere Methode, die einen Zugang zu elektronenreichen Arylalkinen bietet, ist die von R.D. Gandour entwickelte und bereits in meiner Diplomarbeit angewendete Synthese.¹⁷⁹ Hierbei wird ein acetylsubstituierter Aromat in Gegenwart von Phosphortrichlorid mit Phosphorpentachlorid umgesetzt. Die anschließende Dehydrohalogenierung des Vinylchlorids mit Lithiumdiisopropylamid liefert das Alkin in guten Ausbeuten (Schema 41).



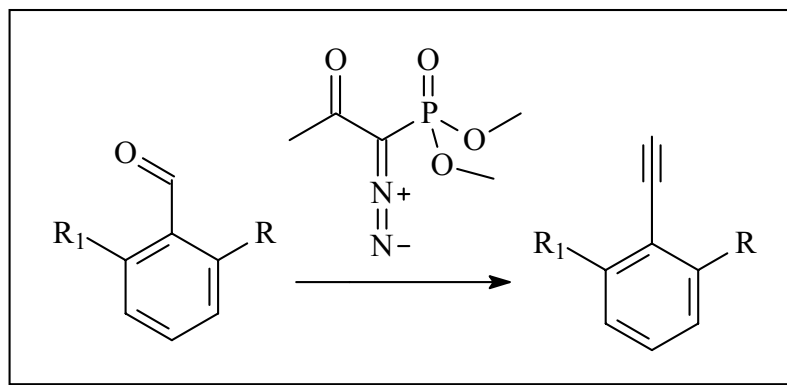
Schema 41 : Syntheseroute der Alkine **18** und **21** nach R.D. Gandour.

Die von S. Ohira¹⁸⁰ vorgestellte und von H.J. Bestmann¹⁸¹ weiterentwickelte Darstellungsmethode geht ebenfalls von aromatischen Aldehyden aus. Terminale Alkine können so in guten Ausbeuten durch Umsetzung mit *in situ* generierten Dimethyl-1-diazo-2-oxopropylphosphonat erhalten werden. Allerdings erfährt diese Reaktion ihre Grenzen bei der Synthese elektronenreicher Arylalkine (Schema 42).

¹⁷⁹ K.L. Evans, P. Prince, E.T. Huang, K.R. Ross, R.D. Gandour, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6431; D.R. Buckle, C.J.M. Rockwell, *J. Chem. Soc. Trans. I*, **1985**, 2443.

¹⁸⁰ S. Ohira, *Synth. Commun.* **1989**, 19, 561; P. Callant, L. D'Haenens, M. Vandewalle, *Synth. Commun.* **1984**, 14, 155.

¹⁸¹ S. Müller, B. Liepold, G. Roth, H.J. Bestmann, *Synlett* **1996**, 521.



Schema 42 : Syntheseroute nach S. Ohira und H.J. Bestmann.

2.2.2.8.6 Aufbau des Substitutionsmusters des Arylsubstituenten

Carbonylgruppen sind nicht nur gute Ausgangsgruppen zur Bildung einer Alkinfunktionalität, sie bieten auch eine Möglichkeit, das Substitutionsmuster des eingesetzten Aromaten zu modifizieren.

So lassen sich durch nukleophile aromatische Substitution an aus den entsprechenden Aldehyd- bzw. Carbonsäure-substituierten Aromaten durch Kondensationsreaktionen leicht zugänglichen Iminen bzw. Oxazولين die für die Alkinsynthese benötigten Edukte generieren.

2.2.2.8.6.1 Änderung des Substitutionsmusters über die Oxazolinroute

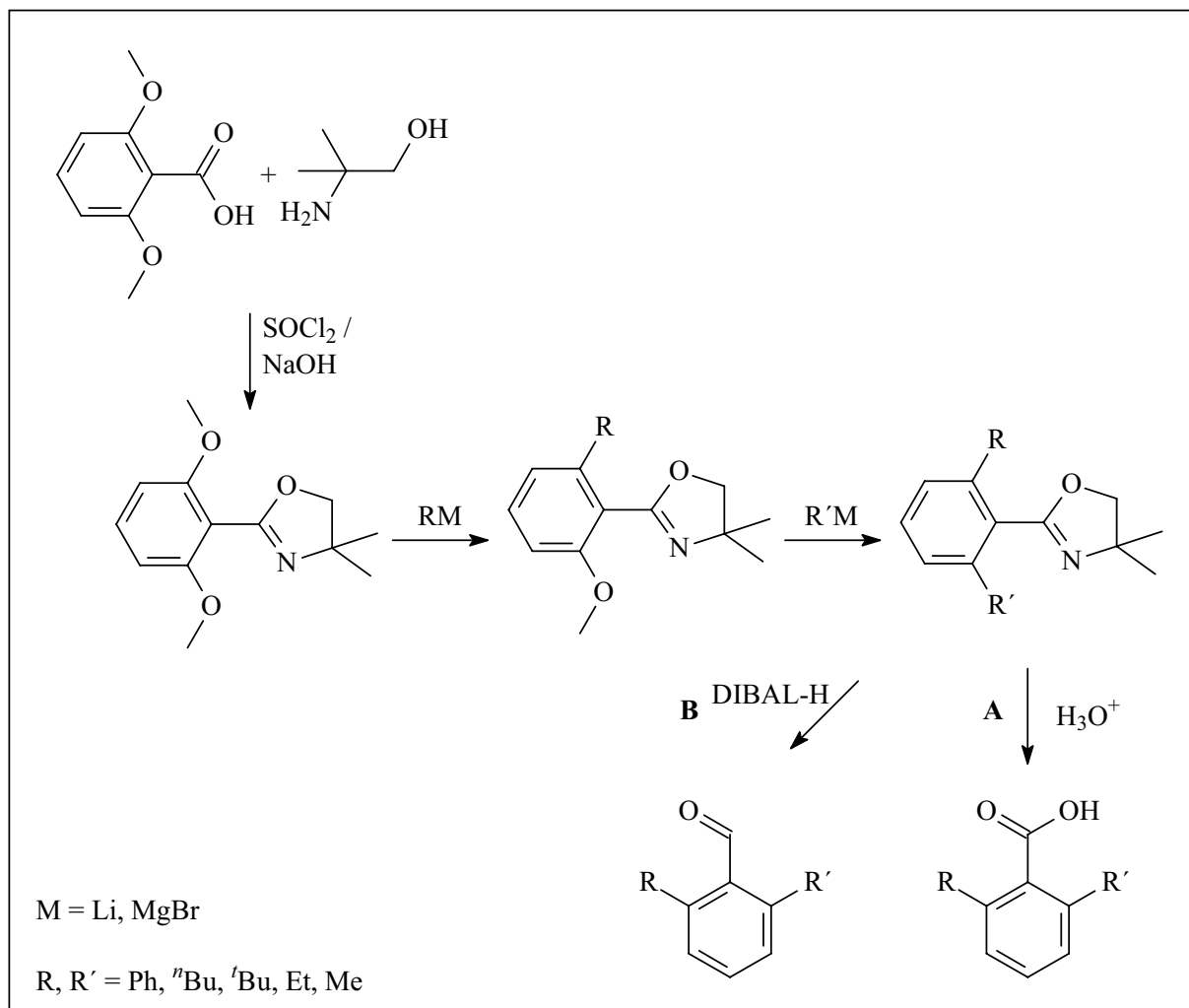
Meyers *et al.* bedienen sich in ihrer Synthese bis-*ortho*-substituierter Aryloxazoline, welche sie durch Kondensation einer entsprechenden Benzoesäure mit einem Aminoalkohol erhalten.¹⁸² Die Oxazoline erwiesen sich als effiziente Koordinationsstelle für Organolithium- oder *Grignard*-Verbindungen bei einer gezielten regioselektiven nukleophilen Substitution in *ortho*-Stellung.¹⁸³ Dabei koordiniert bei der ersten Substitution das Metallatom der organometallischen Verbindung an den Stickstoff und erst bei der zweiten Substitution an den Sauerstoff des Oxazolinrings. Nach der hydrolytischen Spaltung des Oxazolinrings mit Mineralsäuren erhält man die Carbonsäure (Schema 43 A). Diese muß anschließend für die

¹⁸² H. Vorbruggen, K. Krolkiewicz, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4471.

¹⁸³ Review: A.I. Meyers, E.D. Mihelich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 270; M. Reuman, A.I. Meyers, *Tetrahedron* **1984**, 837.

Alkylsynthese nach *Gandour et al.* mit Methylmagnesiumiodid in das Methylarylketon überführt werden.¹⁸⁴

Eine andere Möglichkeit bietet die reduktive Spaltung des Rings mit Natriumborhydrid oder *DIBAL-H* unter Bildung des aromatischen Aldehyds.¹⁸⁵ Diese Reaktion verläuft aber nur bei nicht elektronenreichen Aromaten in guten Ausbeuten. Sie ermöglicht allerdings eine direkt anschließende *Corey-Fuchs*-Synthese zum Aufbau der Alkinfunktion (Schema 43 **B**).



Schema 43 : Nukleophile Substitution an Aryloxazolinen.

Diese Methode eignet sich besonders für die Monosubstitution.¹⁸⁶ Bietet sich die Möglichkeit einer zweiten Substitution, erhält man auf diesem Weg ein Produktgemisch aus mono- und

¹⁸⁴ S.D. Carter, T.W. Wallace, *Synthesis* **1983**, 1000.

¹⁸⁵ A.R. Leed, S.D. Boettger, B. Ganem, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1098; A.I. Meyers, R.J. Himmelsbach, M. Reuman, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4053.

¹⁸⁶ A.I. Meyers, E.D. Mihelich, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 7383.

disubstituierten Produkt. Das Hauptprodukt verschiebt sich im Fall der *tert.*-Butylgruppe sogar zu Gunsten des nicht erwünschten bissubstituierten Produkts.¹⁸⁷

2.2.2.8.6.2 Änderung des Substitutionsmusters über die Iminroute

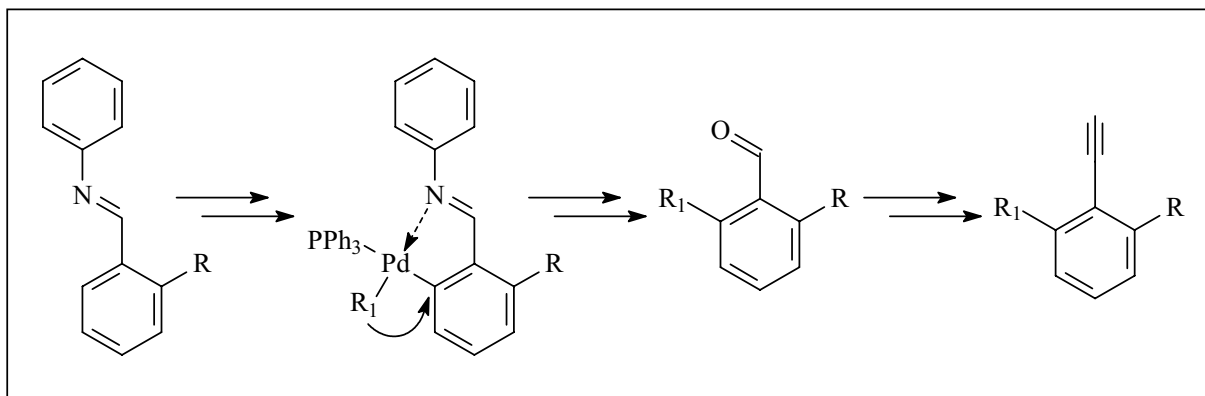
Um ein Alkin zu erhalten, welches den genannten Anforderungen für eine genügend große Atropisomerisierungsbarriere bei den resultierenden Anellierungsprodukt entspricht, muß ein in *ortho*-Position substituierter Benzaldehyd generiert werden.

Ein Zugangsweg zu in 2- und 6-Position unterschiedlich substituierten Benzaldehyden verläuft über die Bildung von Iminen. Setzt man einen in 2-Position monosubstituierten Benzaldehyd mit Anilin um, erhält man am Wasserabscheider das entsprechende Aldimin. Aus diesem wiederum erhält man über einen intermediär erzeugten Palladium-Komplex und Umsetzung mit einer Organolithiumverbindung eine Substitution in 6-Position.

Dabei koordiniert zuerst das Palladium- an das Stickstoffatom der Iminogruppe und inseriert anschließend in die *ortho*-ständige C-H-Bindung. Der organische Rest des Organolithiumreagenzes wird durch eine Transmetallierung übertragen. Schließlich erfolgt unter reduktiver Eliminierung des Palladiums die Substitution am Aromaten. Die Hydrolyse des Aldimins liefert einen bissubstituierten Aldehyd, aus dem letztendlich das entsprechende Alkin auf mehreren Wegen zugänglich ist (Schema 44).¹⁸⁸ Auf diesem Wege ist eine breite Produktpalette mit guten Ausbeuten zwischen 60 und 85 % zugänglich. Aus ökonomischer Sicht erscheint sie jedoch nicht sinnvoll, da die verwendete Palladium-Spezies in äquimolaren Mengen zugegeben werden muß.

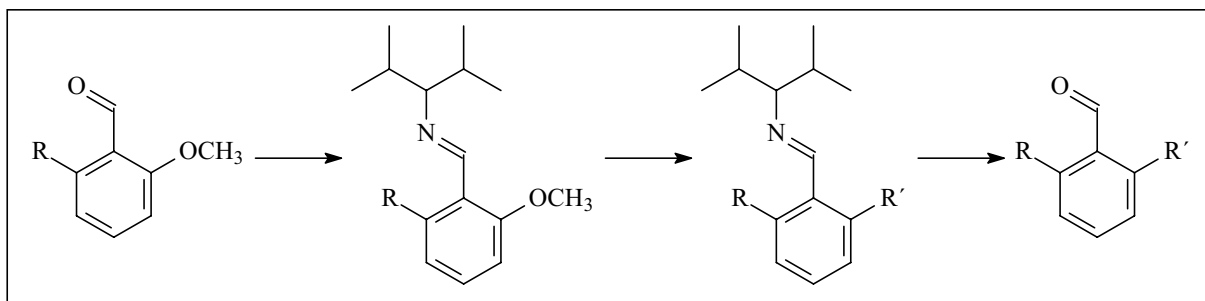
¹⁸⁷ A.I. Meyers, R. Gabel, E.D. Mihelich, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1372.

¹⁸⁸ S. Murahashi, Y. Tanba, M. Yamamura, I. Moritani, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 43, 3743; S.P. Molnar, M. Orchin, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 16, 196; H. Onoue, I. Moritani, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 43, 431; R.L. Bennett, M.I. Bruce, B.L. Goodall, M.Z. Iqbal, F.G.A. Stone *J. Chem. Soc., Dalton Trans I* **1972**, 1787.



Schema 44: Palladium vermittelte C-C-Knüpfung durch C-H-Aktivierung.

Die Methode nach *L.A. Flippin* verzichtet auf die vermittelnde Wirkung des Palladiums. Man setzt das Lithiumorganyl direkt mit dem Aldimin um.¹⁸⁹ Die im Edukt zur Aldehydfunktionalität *ortho*-ständige Methoxygruppe wird nukleophil substituiert, man beobachtet eigentlich eine Additions-Eliminierungsreaktion. Im Gegensatz zu der Umsetzung mit Oxazolinen ist hier eine kinetische Steuerung der Zweitsubstitution möglich (Schema 45). Die Reaktivität von Grignardreagenzien ist für diese Reaktion zu gering.



Schema 45 : Syntheseroute nach *L.A. Flippin*.

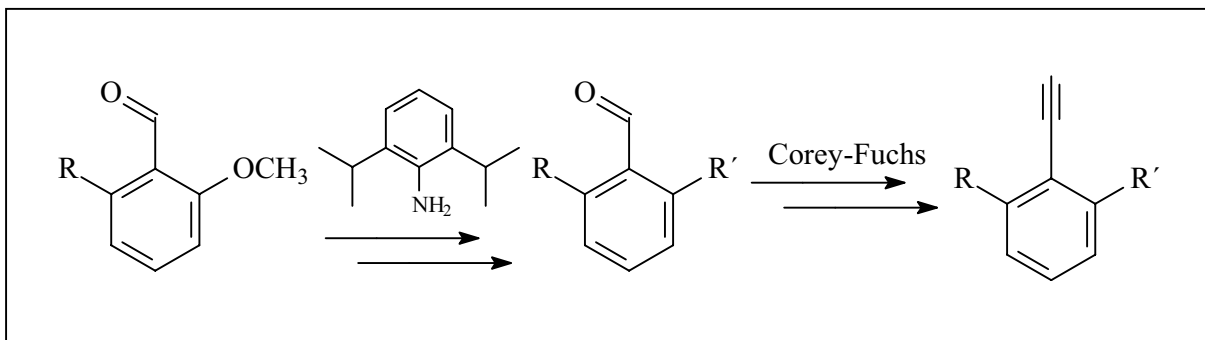
2.2.2.8.7 Durchgeführte Arbeiten

2.2.2.8.7.1 Vorbemerkungen

Die vorgestellten Methoden ermöglichen eine große Variation des Substitutionsmusters des Phenylsubstituenten. Der entsprechende Aldehyd ist entweder kommerziell erhältlich oder literaturbekannt. Die vergleichbaren Acetyl-substituierten Verbindungen müßten aus den

¹⁸⁹ L.A. Flippin, D.S. Carter, N.J.P. Dubree, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3255.

entsprechenden Benzoessäureestern erst dargestellt werden. Aus diesem Grund erscheint es als sinnvoll, die Alkinfunktion über die *Corey-Fuchs*-Route aufzubauen und das Substitutionsmuster über die Syntheseroute nach *Flippin et. al.* zu verifizieren..



Schema 46 : Allgemeines Syntheschema der Syntheseroute unsymmetrisch ortho, ortho'-disubstituierten Phenylacetylenen.

2.2.2.8.7.2 Synthese der Aldehyde

Da sich die Syntheseroute nach *Flippin et al.* der Methoxygruppe als Abgangsgruppe bedient, benötigt man den 2,6-Dimethoxybenzaldehyd **48** und den 6-Methyl-2-methoxybenzaldehyd **37** als Ausgangsverbindungen (Abb.: 15). Der Aldehyd **48** ist kommerziell erhältlich, **37** kann wie unter 2.2.2.7.2.2 beschrieben dargestellt werden.

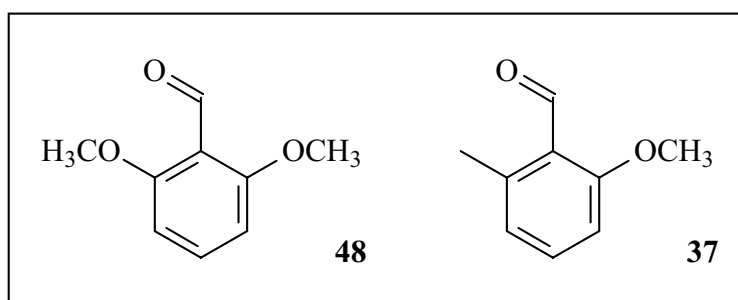


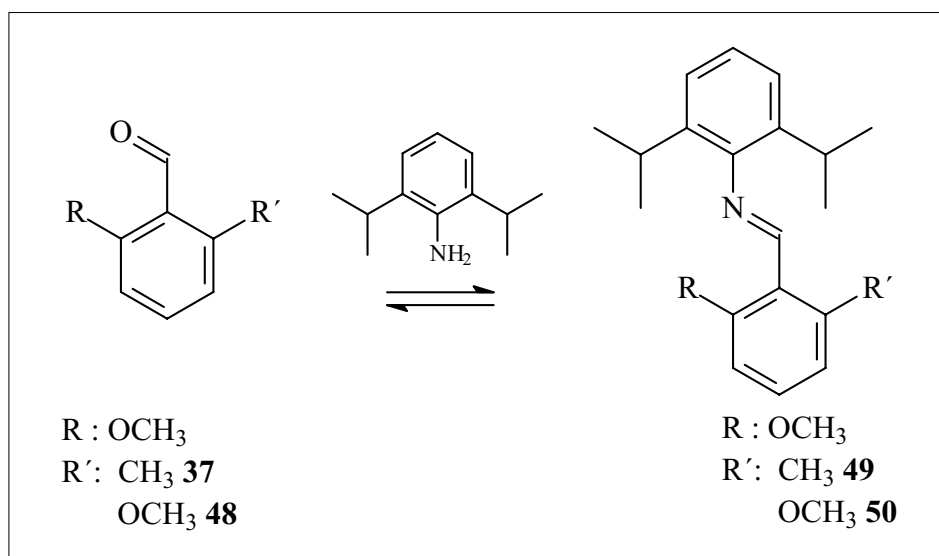
Abbildung 15 : 2,6-Dimethoxybenzaldehyd **48** und 6-Methyl-2-methoxybenzaldehyd **37**.

2.2.2.8.7.3 Synthese der Imine 49 und 50

2.2.2.8.7.3.1 Vorbemerkungen

Anstelle des in der Originalliteratur verwendeten, nicht kommerziell erhältlichen 3-Amino-2,4-dimethylpentan wird das 2,6-Diisopropylanilin verwendet. Es besitzt einen vergleichbaren sterischen Anspruch, und das resultierende Imin sollte durch den Mesomerieeffekt des Aromaten zusätzlich stabilisiert werden.¹⁹⁰ Die Synthese erfolgt am Wasserabscheider mit Toluol als *Schlepper*. Auf die in der Literatur beschriebene und daher anfangs ebenfalls durchgeführte Zugabe katalytischer Mengen an *p*-Toluolsulfonsäure konnte verzichtet werden. Auf die wässrige Aufarbeitung der hydrolyseempfindlichen Imine zur Abtrennung der Säure konnte so verzichtet werden.

2.2.2.8.7.3.2 Präparative Ergebnisse



Schema 47 : Allgemeine Darstellung der Aldimine 49 und 50.

Zu 80 mmol des Aldehyds gibt man im leichten Überschuss 85 mmol 2,6-Diisopropylanilin in 250 ml Toluol und erwärmt über Nacht unter Rückfluß am Wasserabscheider. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung über Kieselgel 1 (Cyclohexan/Essigester 4 : 1)

¹⁹⁰ M. Yoshifuji, T. Niitsu, D. Shioni, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5433; M. M. Yoshifuji, T. Niitsu, D. Shioni, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5433; M. Yoshifuji, S. Sasaki, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1732; W. Ando, M. Kako, T. Akasaka, S. Nagase, *Organometallics* **1993**, 12, 1514.

erhält man die Aldimine **49** und **50** in 95 % bzw. 96 % Ausbeute in Form hell-gelber Öle. Bei der Reaktion entsteht in geringen Mengen Anilinschwarz, welches die säulenchromatographische Aufarbeitung erschwert und nur schwer abzutrennen ist.

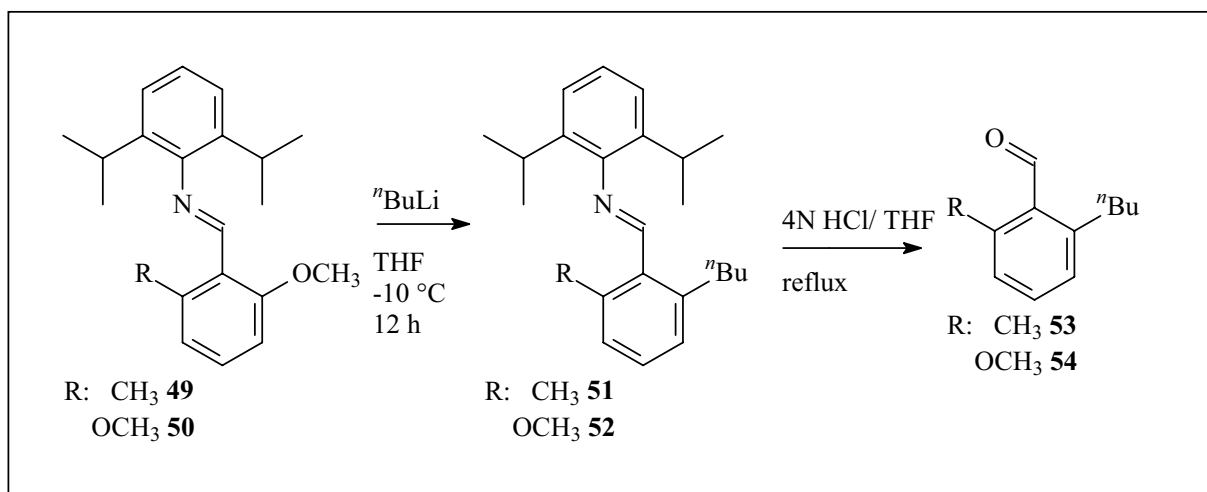
2.2.2.8.7.4 Nukleophile Substitution an der *ortho*-Position der Benzaldimine **49** und **50**

2.2.2.8.7.4.1 Vorbemerkungen

Die Steuerung der nukleophilen Substitution der Methoxygruppe am Benzaldimin wird über die Temperatur erreicht. So gelingt erfolgt die Umsetzung mit Phenyllithium bei 0 °C in Tetrahydrofuran, mit *n*-Butyllithium dagegen muß man die Reaktion bei –10 °C durchführen, da sonst kein nukleophiler Angriff am Iminkohlenstoffatom, sondern vielmehr eine Bissubstitution am Benzaldimin **49** erfolgt. Eine Einführung einer *tert.*-Butylgruppe über diese Route hingegen gelingt nicht.

2.2.2.8.7.4.2 Darstellung von 6-*n*-Butyl-2-methoxybenzaldehyd **54** und 2-*n*-Butyl-6-methylbenzaldehyd **53**

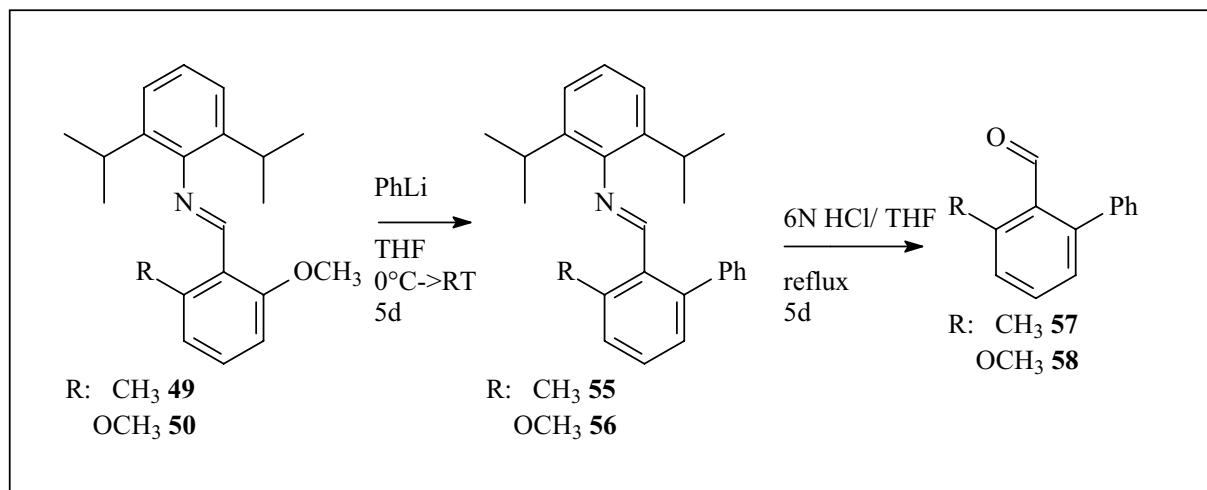
2.2.2.8.7.4.2.1 Präparative Ergebnisse



Schema 48 : Darstellung der Aldehyde **53** und **54**.

Analog erfolgt die Substitution der Methoxygruppe der Benzalimine **49** und **50** durch eine *n*-Butylgruppe bei -10 °C. Man legt das Aldimin **49** bzw. **50** in Tetrahydrofuran vor und tropft langsam eine *n*-Butyllithiumlösung zu und hält die Temperatur konstant. Nach Abreaktion des Eduktes wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt, mit 4 N Salzsäure versetzt und unter Rückfluß erwärmt. Nach säulenchromatischer Aufarbeitung erhält man Aldehyd **54** in 53 %iger und Aldehyd **53** in 24 %iger Ausbeute in Form hell-gelber Öle.

2.2.2.8.7.4.3 Darstellung von 6-Phenyl-2-methoxybenzaldehyd **58** und 2-Phenyl-6-methylbenzaldehyd **57**.



Schema 49 : Darstellung der Aldehyde **57** und **58**.

Die Substitution der Methoxygruppe der Benzalimine **49** und **50** durch einen Phenylsubstituenten wird in Tetrahydrofuran durch Umsatz mit Phenyllithium bei Raumtemperatur durchgeführt. Im Fall des dimethoxysubstituierten Aldimins **50** tropft man das Phenyllithium bei einer Temperatur von 0 °C zu und läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Nach fünftägigem Rühren versetzt man die Reaktionslösung mit 5-6 N Salzsäure und verfährt wie oben beschrieben. Man erhält den Aldehyd **57** mit 38 % Ausbeute in Form eines hell-gelben Öls. Die Hydrolyse des Aldimins **56** gelingt hingegen nicht.

2.2.2.8.7.4.4 Diskussion

Die Hydrolyse der Aldimine wurde unter Verwendung von zwei, vier und sechs N Salzsäure durchgeführt und zusätzlich das Volumen an Tetrahydrofuran variiert. Die besten Ausbeuten

erhielt man durch die Verwendung von vier N Salzsäure und nach Einengen des Lösungsmittels Tetrahydrofuran auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens.

Arbeitet man mit einem leichten Überschuß an 2,6-Diisopropylanilin und schüttelt nicht wässrig aus, beobachtet man die Bildung zweier Nebenprodukte. Bei der nukleophilen Substitution des Aldimins wird das überschüssige Amin deprotoniert und agiert dann als konkurrierendes Nucleophil. Man erhält auf diese Weise die entsprechenden Aldimine **59** bzw. **60**.

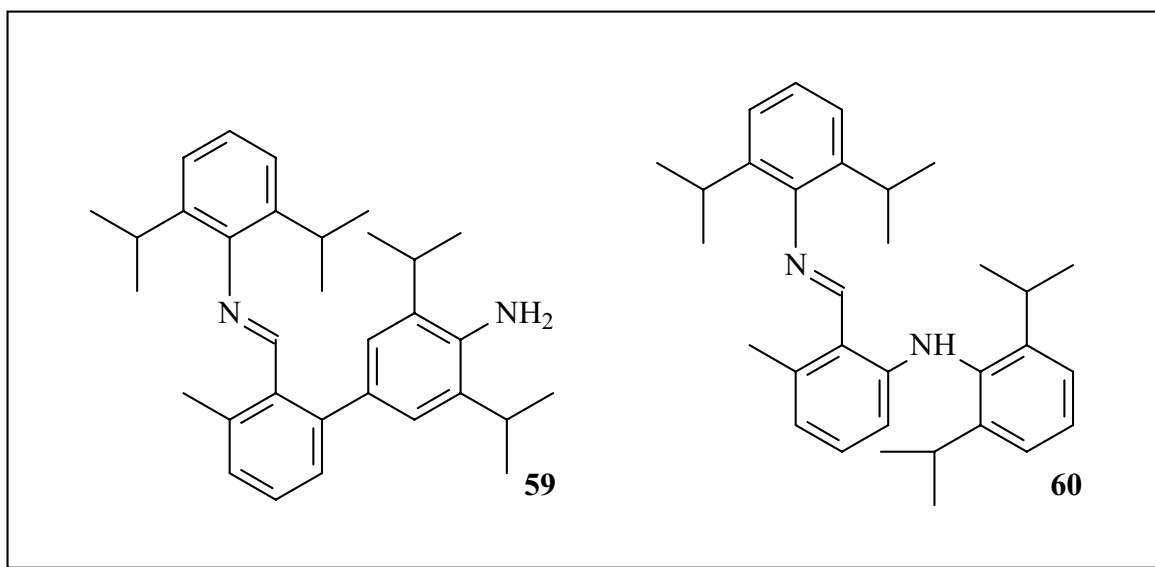


Abbildung 16 : Nebenprodukte der nukleophilen Substitution an Aldimin **49**.

Die hier erzielten Ausbeuten sind wesentlich geringer als die in der Literatur beschriebenen.¹⁹¹ Der Grund hierfür kann in der Verwendung des Anilinderivates gesehen werden. Um zu erfahren, welcher Schritt der Synthese nur mit geringen Ausbeuten behaftet ist, wird das Imin **52** nach erfolgter Darstellung isoliert und mit 83 % Ausbeute erhalten. Daraus folgt, dass die Hydrolyse des Aldimins in nur schlechten Ausbeuten verläuft. Die langsame Hydrolyse der hier synthetisierten Imine kann auf die starke sterische Abschirmung durch die anspruchsvollen Isopropylsubstituenten und den stabilisierenden mesomeren Effekt des Aromaten zurückgeführt werden. Dieser in der Literatur beschriebene Effekt wirkt sich bei Verwendung des hier verwendeten Anilinderivats wesentlich stärker aus als bei dem von *Flippin et al.* verwendeten Amin.¹⁹² Er wird durch die Gegenwart einer Methyl- bzw.

¹⁹¹ Bei Flippin et al. gelingt die Darstellung von Aldehyd **54** mit einer Ausbeute von 73 %.

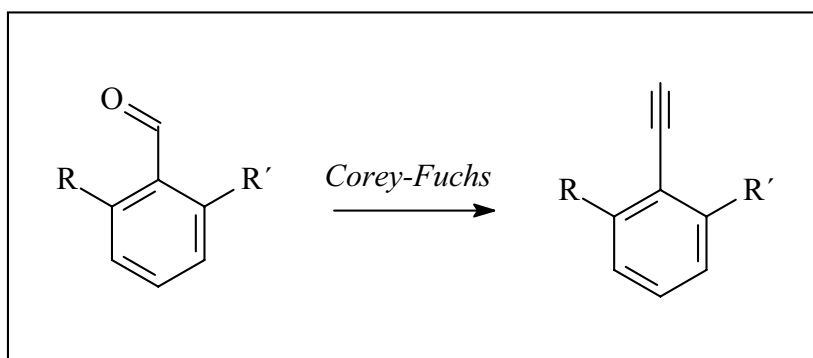
¹⁹² R. Knorr, J. Ruhdorfer, P. Böhler, H. Bronberger, E. Räßle, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 433; M. Yoshifuji, T. Niitsu, D. Shioni, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5433; W. Ando, M. Kako, T. Akasaka, S. Nagase, *Organometallics* **1993**, 12, 1514.

Phenylgruppe noch zusätzlich verstärkt. Dieses spiegelt sich in den schlechten Ausbeuten und langen Verseifungszeiten der Aldehyde **53** und **57** wieder.

Zu bemerken bleibt, dass im GC-MS auch kein mögliches Oxidationsprodukt des Aldehydes, wie z.B. die entsprechende Carbonsäure, detektiert wird. Die Oxidation der Aldehyde wäre jedoch zu erwarten gewesen, da das elektrochemische Potential der zuvor nicht von Sauerstoff befreiten Salzsäure durch den erhöhten pH-Wert deutlich über dem Standardpotential liegt.

2.2.2.8.7.5 Darstellung der Alkine **20**, **23** und **24**

2.2.2.8.7.5.1 Präparative Ergebnisse



Schema 50 : Darstellung der Alkine **20**, **23** und **24**.

R	R'	Vinylidendibromid/ Ausbeute	Alkin/ Ausbeute
-CH ₃	Ph	61 / 87 %	24 / 92 %
-CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	62 / 75 %	23 / 83 %
-OCH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	63 / 90 %	20 / 91 %

Tabelle 7 : Ausbeuten der Alkinsynthesen.

Die Darstellung dieser Alkine gelingt nach der von *B. Jiang* und *P. Ma* modifizierten *Corey-Fuchs*-Synthese. Die nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhaltenen Vinylidendibromide werden in guten Ausbeuten (75 - 90 %) in Form gelber Öle isoliert und sind unter Inertbedingungen und Lichtausschluß nahezu unbegrenzt lagerbar. Die ebenfalls nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in Ausbeuten von 83 – 91 % isolierten Alkine erhält man in Form farbloser Öle. Im Gegensatz zu den Vinylidendibromiden neigen die zuvor beschriebenen Alkine zur Oligo- bzw. Polymerisation.

2.2.2.8.7.5.2 Diskussion

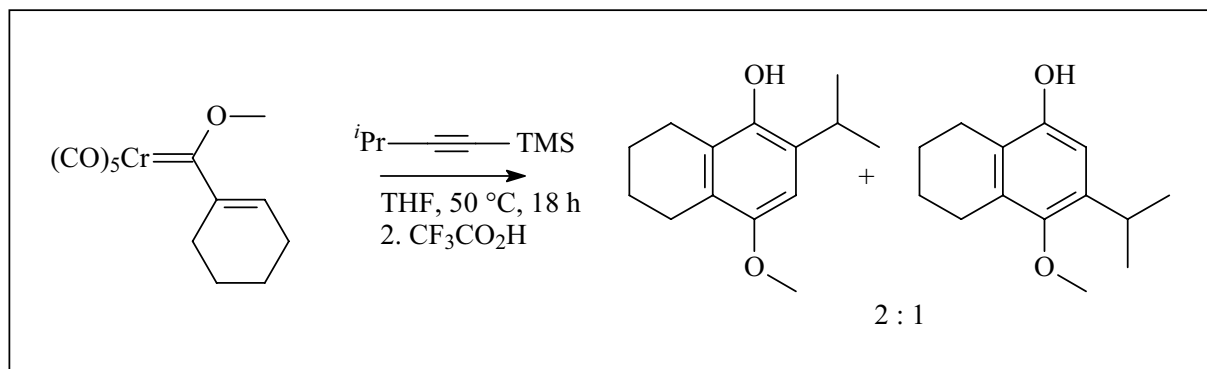
Die beschriebene Syntheseroute eröffnet einen effektiven Zugang zu unsymmetrisch *ortho*, *ortho'* disubstituierten Phenylacetylenen. Allerdings verläuft die Hydrolyse der Benzaldimine nur langsam und gelingt in nur schlechten Ausbeuten. Der Grund hierfür ist in dem sterischen Anspruch des Anilinderivats zu suchen. Somit bedarf die Syntheseroute einer Optimierung. Der Einsatz eines sterisch zwar weniger anspruchsvollen Amins, welches dennoch den Angriff der Organolithiumverbindung an das Iminkohlenstoffatom verhindert, wie z.B. der des in der Literatur beschriebenen Amins, sollte an den hier vorgestellten Systemen untersucht werden.

2.2.2.9 Alkine mit bissubstituierter Alkinfunktion

Die Verwendung interner Alkine in der [3+2+1]-Benzanellierung hat den Vorteil, daß in dem resultierenden Anellierungsprodukt ein weiterer Substituent in Bereich der axialen Bindung eingeführt wird. Dies hat eine starke Anhebung der Atropisomerisierungsbarriere zur Folge. Um die Regioselektivität nicht zu stark zu mindern, reduziert sich die Auswahl der möglichen Substituenten auf die Methyl- und die Tri-*n*-butylstannylgruppe, von denen letztere eine Vielzahl von Folgereaktionen ermöglicht.

Die Einführung einer Trimethylsilylgruppe gelingt zwar, und das resultierende Alkin erfährt eine zusätzlich sterische Abschirmung, der eindeutige regioselektive Verlauf der Benzanellierung ist allerdings nicht mehr gegeben. So erhält man bei der Anellierung mit 3-Methyl-1-butynyltrimethylsilan als Alkin ein Regioisomerenverhältnis von 2 : 1 bzgl. des zu erwartenden Produktes (Schema 51).¹⁹³

¹⁹³ S. Chamberlain, M.L. Waters, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 6, 3113.



Schema: 51 : Trimethylsilylalkyne in der [3+2+1]-Benzanellierung.

Weiterhin besitzt das bei einer Anellierung mit einem bissubstituierten Alkin resultierende Produkt durch die Substitution nicht mehr das als Sonde in der ^1H -NMR-Spektroskopie verwendbare Proton, was die Bestimmung der möglichen Diastereomerenverhältnisse erschwert. Auch wären die so erhaltenen Anellierungsprodukte nicht mehr als Liganden in den im **Kapitel 4** vorgestellten Katalysen einsetzbar, da tetrasubstituierte Chinone nicht an das entsprechende Zentralmetallatom der dort beschriebenen Komplexe koordinieren.

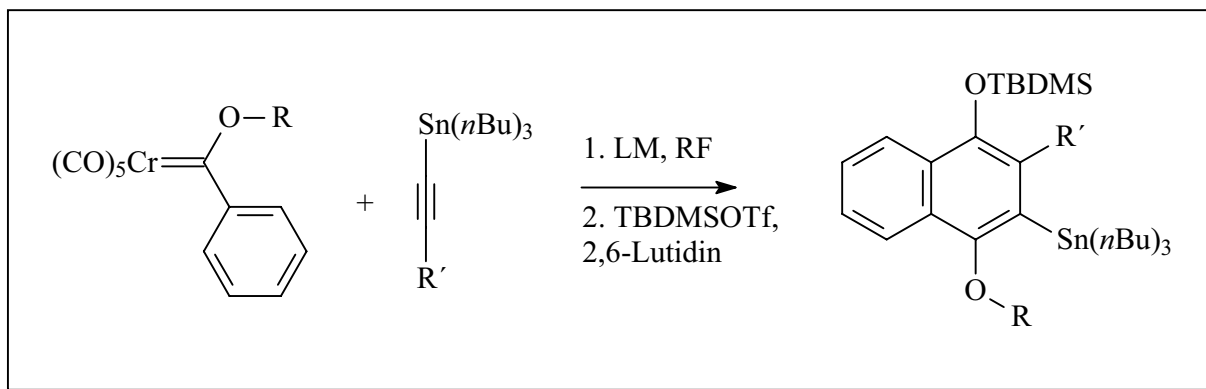
2.2.2.9.1 Synthese der bissubstituierten Alkine 25 und 26

2.2.2.9.1.1 Vorbemerkungen

In der Literatur wird beschrieben, dass sich die Regioselektivität stannylgruppensubstituierter Alkine bzgl. der Benzanellierung invers verhält. So findet man die vermeintlich sterisch anspruchsvollere Tri-*n*-butylstannylgruppe an der Position, die sonst dem kleineren Substituenten des Alkins zugeschrieben wird. Man erhält vielmehr eine gesteigerte Regioselektivität im Falle des stannylierten Alkins. Weiterhin bedeutet die Verwendung der Stannylgruppe eine weitere Funktionalisierung des Anellierungsproduktes und ermöglicht so den Zugang zu einer neuen Reaktionssparte wie z.B. Kupplungsreaktionen¹⁹⁴ („Stille-Kupplung“¹⁹⁵) (Schema 52).

¹⁹⁴ Übersichten : L.S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim **1995**; M. Schlosser in *Organometallics in Synthesis*, L.S. Hegedus, B. Lipschutz, H. Nozaki, M. Reetz, P. Rittmeyer, K. Smith, F. Trotter, H. Yamamoto (Eds.), Wiley, Chichester **1994**.

¹⁹⁵ L.F. Cannizzo, T. Hagiwara, J.K. Stille, *Makromol. Chem. Suppl.* **1989**, 15, 85.

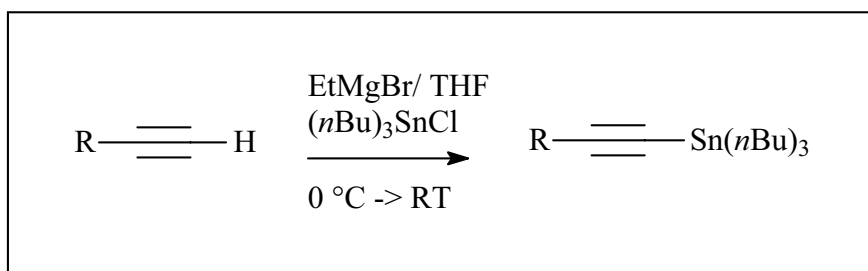


Schema 52 : Bevorzugt entstehendes $[3+2+1]$ -Benzanellierungsprodukt mit einem stannylierten Alkin.

Die Einführung der Stannylgruppe sollte am ehesten durch eine Ummetallierung am Alkin gelingen.

Die Literatur beschreibt die Deprotonierung des Alkins durch das bereits verwendete *Grignard*-Reagenz Ethylmagnesiumbromid bzw. Lithiumdiisopropylamid. Durch die anschließende Umsetzung mit einem Chlorstannan sollte die Ummetallierung gelingen und das gewünschte Produkt erhalten werden.¹⁹⁶

2.2.2.9.1.2 Präparative Ergebnisse



Schema 53 : Generierung der deprotonierten Spezies durch Ethylmagnesiumbromid.

Zu einer *in situ* generierten Lösung von Ethylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran gibt man unter Kühlung eine Lösung des Alkins in Tetrahydrofuran. Anschließend kühlt man die Reaktionslösung auf 5 °C ab und tropft langsam fünf Äquivalente Tri-*n*-butylchlorstannan zu. Die anfangs gelbe Reaktionslösung verfärbt sich beim Erwärmen rot-braun. Nach beendeter

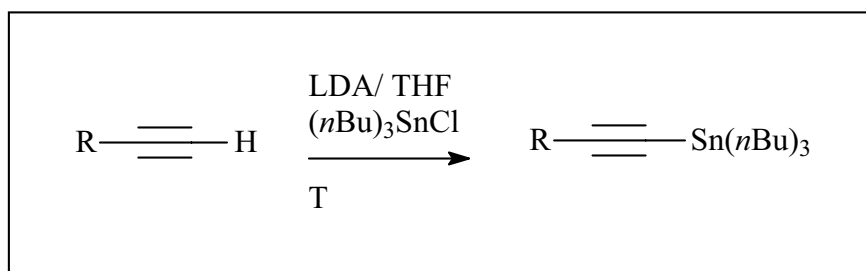
¹⁹⁶ L. Brandsma in *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam **1992**, 27, 119 und 120; K. Hartke, H.-D. Gerber, U. Roesrath, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 903.

Reaktion erhält man wieder eine gelbe Lösung. Die erzielten Ergebnisse werden in Tabelle 8 skizziert.

R	Temperatur [°C]	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute
Naphtyl 26	5 – RT	17	n.b.
2-Methoxynaphtyl 64	5 - RT	5	n.b.
2-Methoxyphenyl 65	0 – RT	1.5	n.b.
2-Methyl-6-methoxyphenyl 25	<30	1.5	56 [%]

Tabelle 8 : Ergebnisse der Stannylierung mit Ethylmagnesiumbromid als Deprotonierungsreagenz.

Die stannylierten Alkine sind empfindlich gegenüber Säuren und werden trotz Zugabe der Base Triethylamin zum Eluenten, welche das zu säulenchromatographischen Aufarbeitung verwendete Kieselgel 1 passivieren sollte, zum Teil in die Edukte gespalten. Ein Wechsel auf eine destillative Aufarbeitung erscheint nicht sinnvoll, da das GC-Spektrum hauptsächlich Zersetzung zeigt. Aus diesem Grund kann eine Temperaturempfindlichkeit der stannylierten Alkine angenommen werden. So war es nicht möglich, das gewünschte Produkt in reiner Form zu isolieren. Eine Möglichkeit wäre das Ausweichen auf *Alox* als stationäre Phase. Die für das Methylmethoxyphenylsystem angegebene Ausbeute wurde nach zweimaliger säulenchromatographischer Reinigung mit 15 % Triethylamin als Zusatz erhalten.



Schema 54 : Generierung der deprotonierten Spezies durch Lithiumdiisopropylamid.

Zu einer *in situ* generierten Lösung von Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran gibt man bei –78 °C eine Lösung des Alkins. Man erwärmt auf 0 °C und tropft langsam fünf Äquivalente Tri-*n*-butylchlorstannan zu. Die erhaltenen Ergebnisse werden in Tabelle 9 skizziert.

R	Temperatur [°C]	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute [%]
Naphthyl 26	5 → RT	17	n.b.
2-Methoxyphenyl 65	5 → RT	12	n.b.

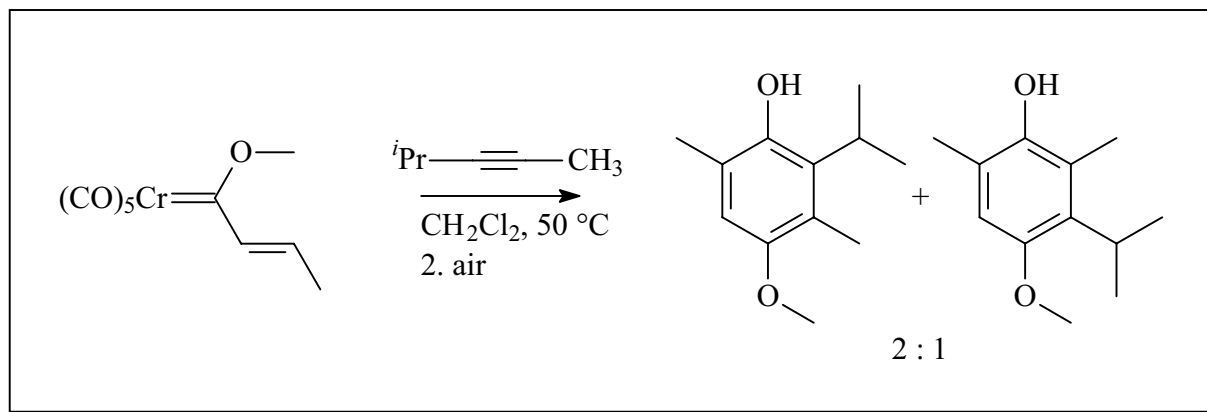
Tabelle 9 : Ergebnisse der Stannylierung mit Lithiumdiisopropylamid als Deprotonierungsreagenz.

Die Synthese der stannylierten Alkine über die Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran unter den in Schema 54 beschriebenen Bedingungen gelingt nicht.

Die Darstellung der Alkine **17** - **19** und **21** verläuft über die mit dem *Grignard*-Reagenz generierten deprotonierten Zwischenstufen. So lag es nahe, die Syntheseroute entsprechend durchzuführen. Man quencht in diesem Fall nicht mit einer Ammoniumchloridlösung, sondern tropft langsam Tri-*n*-butylchlorstannan zu. Aber auch hier erhielt man nach Aufarbeitung nur das entsprechende nicht metallierte Alkin. Der Grund hierfür ist nicht ersichtlich. Es liegen weder sterische Hinderungen noch elektronische Effekte vor, die die Reaktion beeinträchtigen könnten.

2.2.2.9.2 Versuchte Synthese der Propinderivate

Einen weniger reaktiven Substituenten als die besprochene Stannylgruppe stellt die Methylgruppe dar. Die Darstellung sollte analog der für die Einführung der Tri-*n*-butylstannylsubstituenten beschriebenen Route gelingen. Ein weiterer Substituent sollte die Atropisomerisierungsbarriere des Anellierungsproduktes energetisch entscheidend erhöhen. Es bietet sich allerdings das Problem einer herabgesetzten Regioselektivität. *Wulff et al.* beobachteten bei der [3+2+1]-Benzanellierung von 4-Methyl-2-pentin ein Isomerenverhältnis von 2 : 1 (Schema 54). Die Regioselektivität ist stark von den sterischen Eigenschaften des Alkins abhängig und nicht ohne weiteres auf die synthetisierten Alkine zu übertragen.

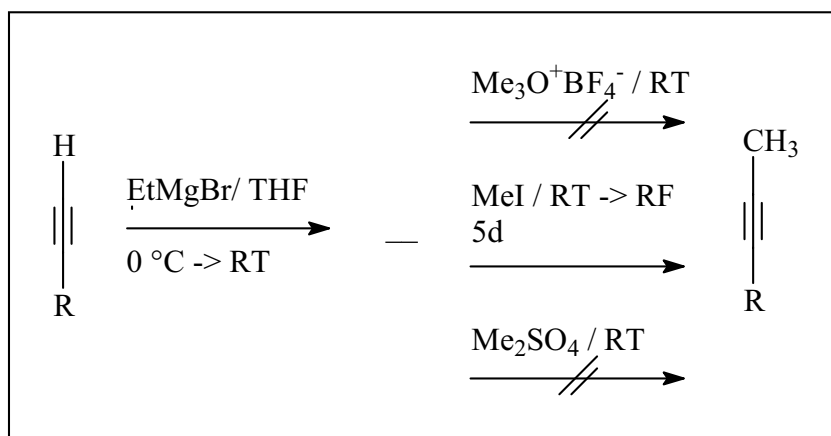


Schema 54 : Isomerenverhältnis der [3+2+1]-Benzanellierungsprodukt mit 4-Methyl-2-pentin.

2.2.2.9.2.1 Präparative Ergebnisse

2.2.2.9.2.2 Vorbemerkungen

Die Einführung der Methylgruppe verläuft analog der Einführung des Stannylsubstituenten über eine Abstraktion des Alkinprotons mit dem *Grignard*-Reagenz Ethylmagnesiumbromid und anschließenden Umsetzung mit einem Methylierungsreagenz.



Schema 55 : Methylierung mit verschiedenen Alkylierungsreagenzien von Alkin **18** und **19**.

R	Alkylierungsreagenz	Temperatur/ Reaktionszeit	Ausbeute [%]
Naphthyl 27	Me ₃ OBF ₄	0 °C -> RT/ 3d	n.b.
Naphthyl 27	MeI	RT -> RF/ 5d	44 ¹⁹⁷
Naphthyl 27	Me ₂ SO ₄	RT/ 5d	n.b.
2-Methoxy-6-methylphenyl	Me ₃ OBF ₄	0 °C -> RT/ 4d	n.b.
2-Methoxy-6-methylphenyl	MeI	RT -> RF/ 5d	n.b.
2-Methoxy-6-methylphenyl	Me ₂ SO ₄	RT/ 5d	n.b.

Tabelle 10 : Ergebnisse der Methylierung mit verschiedenen Alkylierungsreagenzien von Alkin **18** und **19**.

Die mit Ethylmagnesiumbromid generierte *Grignard*-Spezies wird mit gängigen Alkylierungsreagenzien umgesetzt (Schema 55). Weder bei der Umsetzung mit dem Trimethyloxoniumsalz (*Meerweinsalz*) noch mit Dimethylsulfat kommt es, selbst nach Variation der Temperatur, der Reaktionsdauer und der Konzentrationsverhältnisse, zu der gewünschten Produktbildung. Lediglich bei der Verwendung von Iodmethan kommt es zu einem Umsatz. Die Reaktion wird nach fünf Tagen abgebrochen, da sich auch nach einer zusätzlichen Zugabe von Iodmethan mittels GC-MS-Analyse keine weitere Produktbildung feststellen läßt. Die säulenchromatographische und die destillative Aufarbeitung des Alkins **27**, dessen Fraktion bei 135 – 145 °C im Ölpumpenvakuum erhalten wird, erweisen sich als problematisch. So war es nicht möglich, die Verbindung in Reinform zu erhalten. Bei Verwendung eines Alkingemisches in der Benzanellierung würde sich die mögliche Anzahl an Anellierungsprodukten, abgesehen von den zusätzlich möglichen Regioisomeren des internen Alkins, enorm erhöhen und eine Auswertung erschweren.

2.2.2.9.3 Diskussion

Es wurde versucht, über eine Deprotonierungs-/ Alkylierungsreagenz einen Methylsubstituenten an ein Alkin zu koppeln, um so die resultierende Arylpropine zu erhalten. Dies gelang jedoch nur in Fall des Alkins **27** in unbefriedigenden Ausbeuten. Das so erhaltene Produktgemisch ist aus oben erläuterten Gründen nicht sinnvoll im Rahmen einer

¹⁹⁷ Aus den Integralverhältnissen der Signale im ¹H-NMR-Spektrum geschätzte Ausbeute.

Anellierung einsetzbar. Dieser Weg zu einem weiteren *ortho*-ständigen Substituenten, welcher die Atropisomerisierungsbarriere des resultierenden Benzanellierungsproduktes gegenüber dem nichtsubstituierten Analoga stark erhöhen würde, ist leider nicht gangbar.

2.2.210 Alkine mit sp^3 -hybridisierten Substituenten

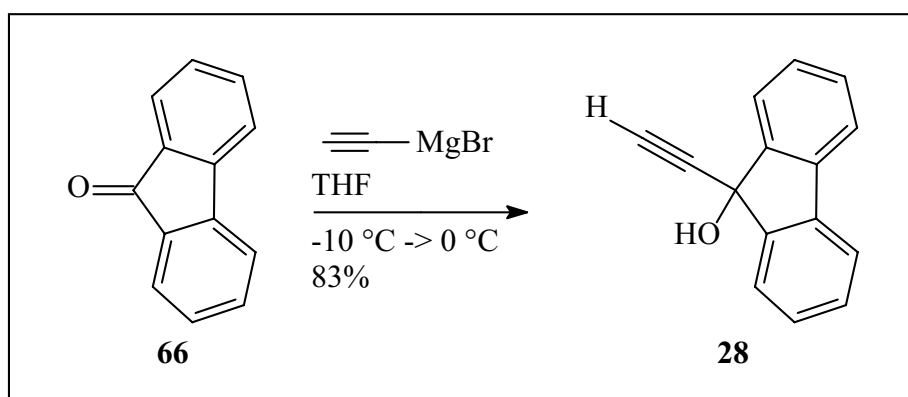
2.2.210.1 Vorbemerkungen

Einen weiteren Bereich bietet die [3+2+1]-Benzanellierung von Alkinen mit sp^3 -hybridisierten Substituenten. Die daraus resultierenden axial-chiralen Verbindungen haben in katalytischen Umsetzungen Anwendung gefunden und werden mit großem Interesse verfolgt.¹⁹⁸

Als Vertreter dieser Klasse soll hier der Fluorenolsubstituent eingesetzt werden, dessen spektroskopische und sterische Eigenschaften von *M. Oki et al*¹⁹⁹ untersucht wurden.

2.2.2.10.2 Darstellung von 9-Ethynylfluoren-9-ol **28**.

2.2.2.10.2.1 Präparative Ergebnisse



Schema 56 : Darstellung von Alkin **28**.

Um das 9-Ethynylfluoren-9-ol **28** zu erhalten, geht man von dem käuflichen 9-Fluorenol **66** aus. In Anlehnung an die von *Brandsma*²⁰⁰ beschriebene Synthese, tropft man bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung des 9-Fluorenons in Tetrahydrofuran zu einer 0.5 M Lösung des *Grignard*-

¹⁹⁸ J. Clayden, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 986.

¹⁹⁹ M. Oki, *Top. Stereochem.* **1983**, 14, 29ff.

²⁰⁰ L. Brandsma in *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam **1992**, 92.

Reagenzes. Anschließend erwärmt man auf 0 °C, rührt das Reaktionsgemisch für 2 Stunden bei dieser Temperatur und läßt die gelb-orange gefärbte Lösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Man quencht mit gesättigter Ammoniumchloridlösung, extrahiert und arbeitet säulenchromatographisch auf. Man erhält einen gelb-braunen Feststoff, der aus *n*-Hexan in Form eines gelben Feststoffs in 83 % Ausbeute auskristallisiert.

Kapitel 3 [3+2+1]-Benzanellierung im Aufbau axial-chiraler Biaryle

3.1 Vorbemerkungen

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur stereoselektiven Benzanellierung mit optisch aktiven Alkoxycarbenkomplexen vorgestellt, deren Alkoxyfunktion chiral modifiziert ist. Diese Alkoxysubstituenten leiten sich von den entsprechenden optisch aktiven Alkoholen ab, die unter anderem dem „*chiral pool*“ entnommen sind.

Zunächst werden die leicht zugänglichen (-)- und (+)-Menthyloxy-substituierten Phenylcarbenkomplexe **1** und **2** eingesetzt. Diese erzielen bei der diastereoselektiven [3+2+1]-Benzanellierung in der Synthese Tricarbonylchrom-komplexierter Naphthohydrochinone die höchsten Diastereoselektivitäten. Geht man davon aus, dass der Menthyloxysubstituent einen hohen sphärischen Einfluss besitzt, kann sich dieser auch auf die Orientierung der Substituenten des Arylalkins auswirken. Demzufolge sollte man mit den Menthyloxy-substituierten Carbenkomplexen auch eine hohe diastereoselektive Induktion erwarten können. Um eine haptotrope Umlagerung des Tricarbonylchromfragmentes auszuschließen wird der Isopropenylidencarbenkomplex **16** eingesetzt.

Die Benzanellierung mit dem Thienylcarbenkomplex **12** steht exemplarisch für den Einsatz von Heterofünfringaromaten als Substituenten des Carbenkohlenstoffs. Man erhält auf diesem Weg Benzothiophene, die, wie auch die Benzofurane und Indole, wichtige Bestandteile zahlreicher Naturstoffe sind.²⁰¹

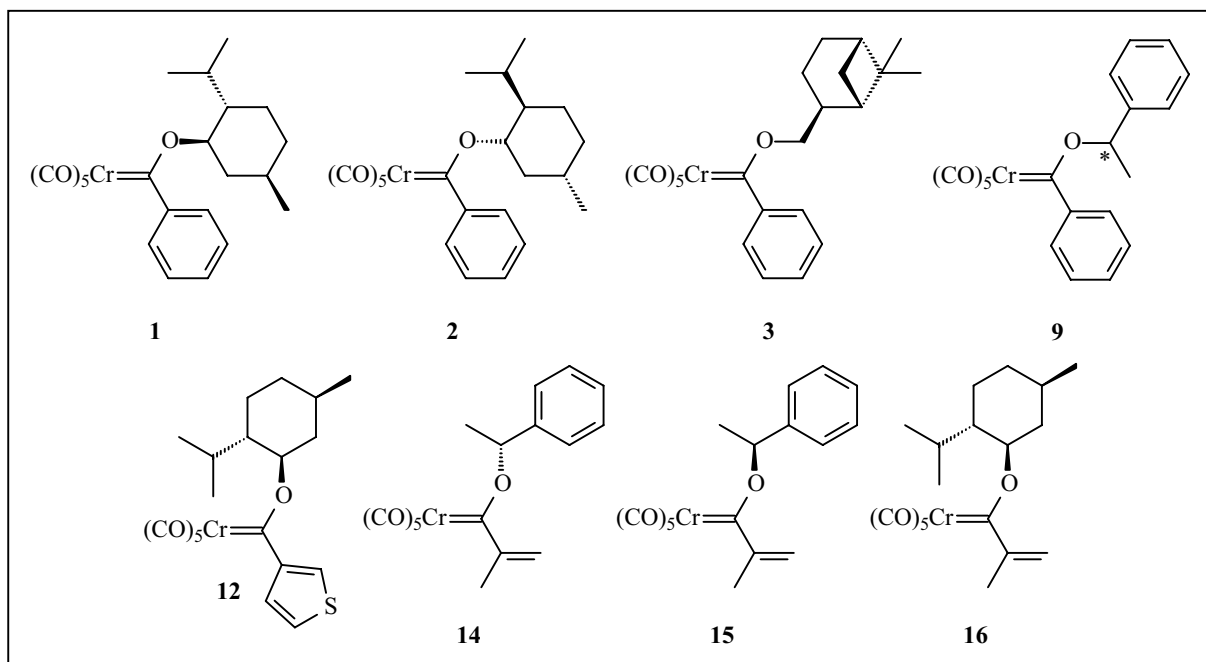
Um die sterische Hinderung zu mindern, wird zur Überprüfung der Myrtanyloxycarbenkomplex **3** eingesetzt. Er besitzt im Gegensatz zu den von C. Stinner beschriebenen Komplexen eine Methylengruppe zwischen Carben-Sauerstoff und dem die chirale Information beinhaltenden Ringsystem, welche als Spacer dient und durch einen weiteren Freiheitsgrad eine geringere sterische Überfrachtung bedingt.

Weiterhin werden die 1-Phenylethyloxy-carbenkomplexe **9**, **14** und **15** eingesetzt.

Die diastereoselektive Induktion bezüglich der Koordination des Tricarbonylchrom-Fragmentes erweist sich bei diesen Komplexen nur als gering. Die beiden Reste am Alkoxykohlenstoffatom weisen allerdings nicht nur einen unterschiedlichen räumlichen Anspruch, sondern auch unterschiedliche elektronische Eigenschaften auf. Dieses sollte sich bei der Anellierung mit verschiedenen Aryl- bzw. Alkylgruppensubstituierter Phenylacetylene auf die Diastereoselektivität durch π - π -Stacking, im Fall eines Arylsubstituenten, und

²⁰¹ T. Eicher, S. Hauptmann, *Chemie der Heterocyclen*, Thieme Verlag Stuttgart, 1994.

sterischer Hinderung günstiger auswirken als die nur auf sterischer basierende Induktion des Myrtanoyloxy- bzw. Menthylloxyrestes.



Ebenfalls kann die Koordination des Tricarbonylchrom-Fragmentes bzw. bereits das koordinierende Fragment auf der Stufe der η^4 -Vinylketen Spezies (F Schema 7) einen Einfluss auf die Ausrichtung der Substituenten des Alkins besitzen und damit auf die Diastereoselektivität der Reaktion, wobei der naphthochinoide Ring noch nicht geschlossen ist.²⁰² Auf dieser Art der diastereoselektiven Induktion beruhen auch die Synthesen von Biarylen nach *Uemura et al.*

3.1.1 Axiale Chiralität

Rotamere, die aufgrund einer gehinderten Rotation bezüglich Einfachbindungen auftreten, lassen sich bei geeigneter Substitution isolieren. *R. Kuhn* prägte für diese Verbindungen den Begriff Atropisomere: „Verbindungen, deren Isomerie auf Einschränkung der freien Drehbarkeit einer einfachen Atombindung beruht, sollen als Atrop-Isomere benannt werden“.²⁰³

So liegt das Biphenyl nicht planar, sondern mit einem Torsionswinkel von 40° in der Gasphase und besitzt einer Rotationsbarriere von 15 kJ. Es reichen bei dieser Verbindung

²⁰² R.P. Hsung, W.D. Wulff, C.A. Challener, *Synthesis*, **1996**, 773.

²⁰³ R. Kuhn: *Molekulare Asymmetrie*, in K. Freudenberg (Hrsg.): *Stereochemie, Eine Zusammenfassung der Ergebnisse, Grundlagen und Probleme*, Franz Deuticke Leipzig **1933**, 803.

jedoch schon die geringen Packungskräfte im Kristall aus, um das Molekül im festen Zustand einzuebneten.

Führt man aber an den zur zentralen C-C-Bindung ortho-ständigen Kohlenstoffatomen voluminöse Substituenten ein, so führt dies zu einer dramatischen Erhöhung der Rotationsbarriere. Sind die beiden Molekülhälften unsymmetrisch substituiert, so gibt es zwei verschiedene isolierbare energetisch günstige Zustände bezüglich der Rotation, die zueinander enantiomer sind, also sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und entgegengesetzte Vorzeichen des optischen Drehwerts zeigen. Bei der Isomerisierung des einen Enantiomers in das andere muß ein planarer Übergangskomplex durchlaufen werden, dessen Energieinhalt umso größer ist, je voluminöser die *ortho*-ständigen Substituenten sind (Abb.: 17).

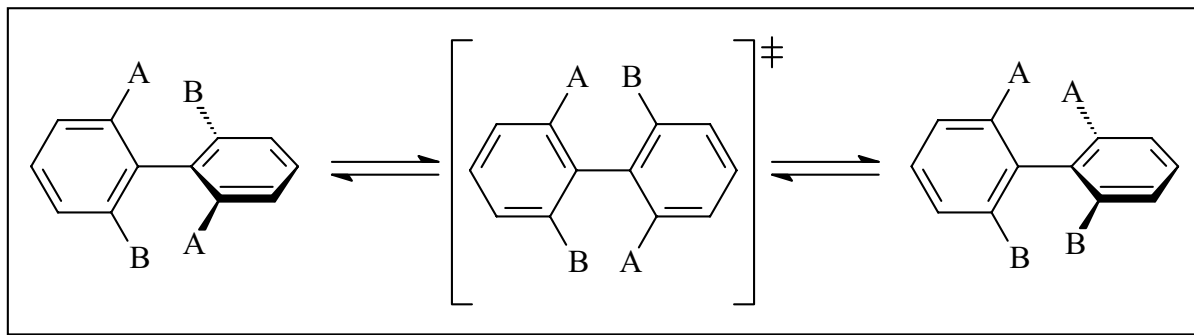


Abbildung 17 : Isomerisierung enantiomerer Biphenyle.

Zur Bestimmung der Konfiguration betrachtet man das Molekül von einem, in der gedanklichen Verlängerung aber außerhalb der Rotationsachse, liegendem Punkt. Dabei ist es unwesentlich, auf welcher Seite des Moleküls sich dieser befindet. Die Liganden am näheren Ende der Achse, ausgehend von dem oben gewählten Punkt, erhalten die höhere Priorität vor denen am fernen Ende der Achse. Auf die auf einen Punkt reduzierte Achse findet dann die Chiralitätsregel nach *Cahn-Ingold-Prelog* Anwendung (Abb. 18).²⁰⁴

Entsprechend wird die absolute Konfiguration mit *R*- bzw. *R_a*-, die entgegengesetzte mit *S*- bzw. *S_a*-Konfiguration (der Index a bedeutet „axial“ und steht für axiale Chiralität) bezeichnet.

²⁰⁴ R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 413.

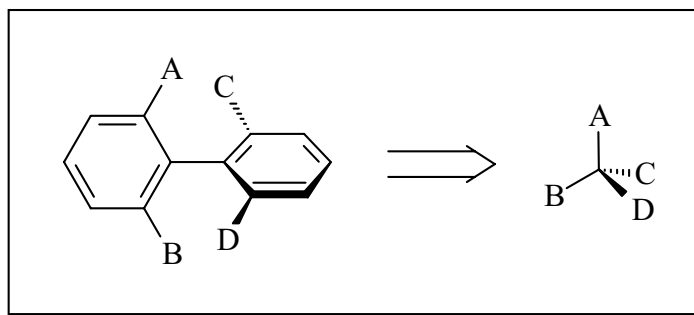


Abbildung 18 : Bestimmung der absoluten Konfiguration eines axial-chiralen Biaryls.

3.1.2 Planare Chiralität

Im Rahmen der angestrebten Synthese wird zusätzlich ein unsymmetrisch 1,2- bzw. 1,3-substituierter Tricarbonylchrom-Aren-Komplex aufgebaut. Diese Verbindungen besitzen das Merkmal der planaren Chiralität. In jüngster Zeit konzentriert sich das Interesse der metallorganischen Chemie darauf, nicht nur durch Racematspaltung, sondern auch auf stereoselektivem Weg entsprechende Komplexe in enantiomerenreiner Form zu erhalten, um sie als Auxiliare in der asymmetrischen Synthese zu nutzen, da fast alle für diese Komplexe möglichen Reaktionen an der dem Tricarbonylchrom-Fragment abgewandten Seite erfolgen. In Abbildung 19 ist die Vorgehensweise für die Ermittlung der absoluten Konfiguration eines planar chiralen Tricarbonylmetallaren-Komplexes dargestellt. Ausgehend von allen Kohlenstoffatomem des Aromaten denkt man sich eine Bindung zu dem Metallfragment. Anschließend ermittelt man das aromatische Kohlenstoffatom mit der höchsten „CIP“-Priorität (mit Pfeil gekennzeichnet). Die angegebene Konfiguration der Verbindung gilt stets für das gekennzeichnete Kohlenstoffatom. Folgt man dem Weg über die Ebene zum Metall, das die höchste Priorität besitzt, so kennzeichnet ein Verlauf im Uhrzeigersinn die *R*- bzw. *R_p*-Konfiguration. Entsprechend kennzeichnet ein entgegengesetzter Verlauf die *S*- bzw. *S_p*-Konfiguration (der Index p bedeutet „plane“ und steht für planare Chiralität).

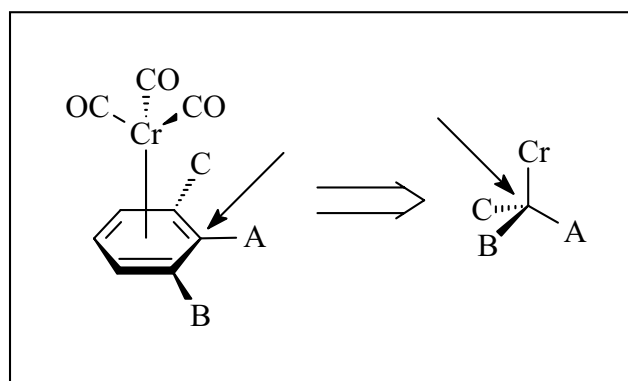


Abbildung 19: Bestimmung der absoluten Konfiguration eines planar chiralen Tricarbonylchrom-komplexierten Aromaten.

3.2 Durchgeführte Arbeiten

3.2.1 Vorbemerkungen

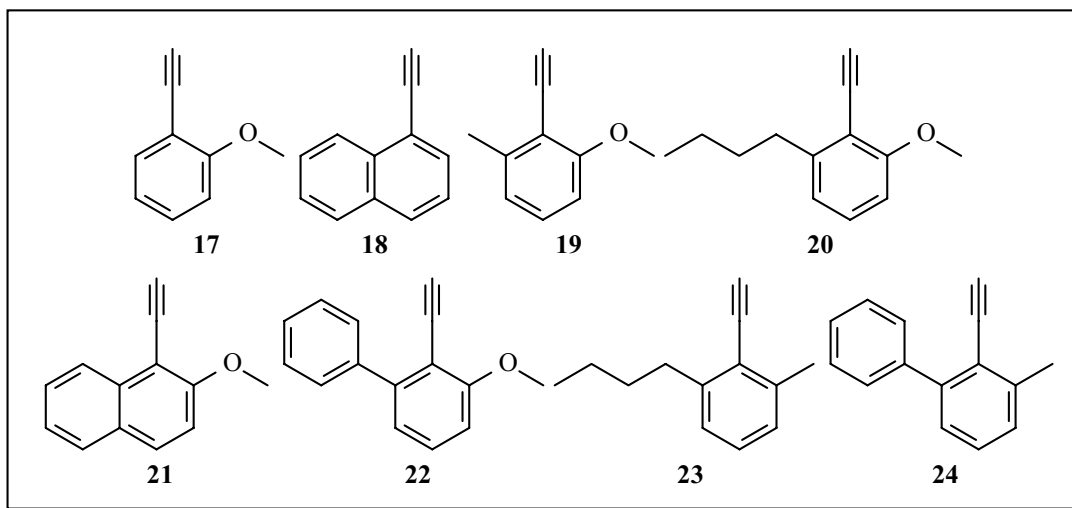
Es ist von Vorteil, terminale Alkine einzusetzen, da diese selektiv, mit einer eindeutigen Regiochemie, zu Sechsringprodukten anellieren. Darüber hinaus kann das Proton der ursprünglichen Alkinfunktion zur Bestimmung der Diastereoselektivität herangezogen werden. Dessen Signal erscheint im ^1H -NMR-Spektrum des Tricarbonylchrom-komplexierten Produkts hochfeldverschoben bei 5-6 ppm und wird in diesem Bereich von keinem anderen Signal überlagert. Auch im Fall des unkomplexierten Anellierungsprodukts findet man das Signal des Protons exponiert in einem Bereich von 6-7 ppm.

Um eine möglichst hohe diastereoselektive Induktion zu erhalten, sollten die beiden *ortho*-ständigen Reste des Aryl-Substituenten des Alkins sowohl in ihrem sterischen Anspruch wie auch in ihrer elektronischen Natur (Aromaten bzw. freie Elektronenpaare) möglichst unterschiedlich sein.

Diese Reste müssen in dem resultierenden Anellierungsprodukt die Atropisomerisierungsbarriere energetisch möglichst hoch setzen. Demgegenüber steht die Empfindlichkeit der [3+2+1]-Benzanellierung gegenüber sterischer Überfrachtung. Eine solche kann die Ausbeute der Reaktion stark mindern bzw. die Reaktion ganz unterbinden. Dies hätte zur Folge, daß z.B. die Reaktionstemperatur erhöht werden müßte, was die diastereoselektive Induktion stark herabsetzt.

Auch sollte die resultierende sterische Hinderung nicht die Veretherung der Hydroxygruppe des neu entstanden, äußerst luftempfindlichen hydro- bzw. naphtochinoiden Systems verhindern. Dieser Problematik wird unter **3.2.2.4** ein eigener Abschnitt gewidmet.

Aus diesen vorangestellten Überlegungen ergibt sich die Verwendung der 1-Ethynynaphthalene **18** und **21** und der in 2- und 6-Position unterschiedlich substituierten Phenylacetylene **17**, **19**, **20** und **22 - 24**.



Aus den Resultaten der Anellierungen mit den Alkinen **19**, **20** und **22 - 24** dürften darüber hinaus weitere Informationen über den Einfluß sterisch anspruchsvoll substituierter Alkine auf die [3+2+1]-Benzanellierung gewonnen werden können.

Um eine energetisch höhere Rotationsbarriere zu erhalten, werden die bissubstituierten Alkine **25 - 27** in der Anellierung eingesetzt. Man erhält auf diesem Weg vierfach, jeweils in ortho-Position substituierte Biaryle.

Durch die Anellierung mit einem Alkin, welches mit einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom substituiert ist, kann man Rotationsisomere bezüglich einer Einfachbindung zwischen einem sp^2 - und einem sp^3 -hybridisierten Atom erhalten. Die Darstellung dieser Atropisomere über die [3+2+1]-Benzanellierung wird anhand des 9-Ethynyl-9-fluorenols **28** untersucht.

3.2.2 Durchführung der Anellierungen

3.2.2.1 Vorbemerkungen

Bei der [3+2+1]-Benzanellierung ist es unerlässlich, unter vollständigem Sauerstoffausschluß zu arbeiten. Das Reaktionsgemisch wird daher drei Entgasungszyklen (*freeze, pump and thaw*) unterzogen. Die Reaktionstemperatur ist so zu wählen, daß ein CO-Ligand aus der Sphäre des Carbenkomplexes herausgelöst wird und so eine freie Koordinationsstelle für das Alkin am Zentralmetallatom schafft. Dieses ist der geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Benzanellierung. Es ist dabei von Vorteil, in siedenden Lösungsmitteln zu arbeiten, um die Extrusion eines CO-Liganden aus der Sphäre des Chroms zu begünstigen.

Weiterhin wirkt sich eine hohe Konzentration der Reaktionskomponenten positiv auf den Reaktionsverlauf aus. Bei einem zu großen Verdünnungsgrad wird die Bildung des hier unerwünschten Fünfringproduktes begünstigt.²⁰⁵

Positive Auswirkung auf den Diastereomerenüberschuß bei der selektiven Koordination des Tricarbonylchrom-Fragmentes zeigt die Verwendung polarer Lösungsmitteln.²⁰⁶ Dieses soll anschließend diskutiert wird. Weiterhin wird der intermediär auftretende Tetracarbonylcarbenkomplex durch ein polares Lösungsmittel zusätzlich stabilisiert.

Wenn nicht anders erwähnt, werden die Anellierungen unter jeweils gleichen Bedingungen durchgeführt. Eine konzentrierte Lösung des Carbenkomplexes und des Alkins im jeweils angegebenen Verhältnis werden in drei Entgasungszyklen vom Sauerstoff befreit und unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wird unter IR-Kontrolle nicht bis zur vollständigen Umsetzung des Eduktkomplexes durchgeführt, um zu vermeiden, daß die Bestimmung der diastereoselektiven Induktion durch eine eventuell eintretende Zersetzung der Tricarbonylchromkomplexe verfälscht wird.

3.2.2.2 IR-Spektroskopie

Die [3+2+1]-Benzanellierung läßt sich gut mit Hilfe der IR-Spektroskopie verfolgen. So beobachtet man parallel zur Abnahme der Intensität der Banden der Pentacarbonylstruktur des Carbenkomplexes eine allmähliche Zunahme der Intensität der Banden des entstehenden Tricarbonylchrom-komplexierten Hydrochinons.

²⁰⁵ Siehe auch Seite 22.

²⁰⁶ C. Stinner, Dissertation, Bonn **1996**, 54.

Das Zentralmetall der Tricarbonylchrom-Arenkomplexe besitzt die lokale Punktgruppensymmetrie C_{3v} . Somit erhält man im IR-Spektrum zwei IR-aktive Absorptionsbanden, eine totalsymmetrische der Rasse A_1 und eine zweifach entartete CO-Valenzschwingungen der Rasse E, welche bei unsymmetrisch substituierten Arenliganden häufig aufspaltet.²⁰⁷ Die entartete ν_{CO} -Valenzschwingung der Rasse E liegt in einem Bereich zwischen 1915 und 1860 cm^{-1} als breite starke Bande und die der Rasse A_1 in einem Bereich zwischen 1960 und 1950 cm^{-1} mit einer sehr starken Intensität.

3.2.2.3 Diskussion des Lösungsmittels

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Anellierung wird in der Literatur häufig diskutiert.²⁰⁸ So kann die Wahl des Lösungsmittels die Produktverteilung von Fünf- und Sechs-Ringspezies beeinträchtigen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die während der Reaktion frei werdende Koordinationsstelle am Metall mit einem Solvensmolekül besetzt wird. Mit zunehmender Donorstärke des Solvens wird die Metall-Carbonyl-Rückbindung gestärkt, so eine CO-Insertion unterdrückt und letztendlich eine Indenbildung bevorzugt.

Es zeigt sich aber auch ein deutlicher Einfluß des Lösungsmittels auf die Diastereoselektivität der Reaktion bezüglich der Koordination des Tricarbonylchrom-Fragmentes. So nimmt die Selektivität mit steigender Polarität und Donorstärke des Solvens zu.

C. Stinner fand im Verlauf der von ihr beschriebenen Untersuchungen im *tert.*-Butylmethylether das Lösungsmittel der Wahl. Dieses ist in der Lage, durch die Ausbildung einer sterisch anspruchsvollen Zwischenstufe den stereochemischen Reaktionsverlauf stärker als schwach bzw. nicht koordinierende Lösungsmittel zu beeinflussen. Die dort beschriebenen Reaktionen verliefen schnell, da nur sterisch wenig anspruchsvolle Alkine eingesetzt wurden. Bereits in meiner Diplomarbeit zeigte es sich, daß die Reaktionsdauer der [3+2+1]-Benzanellierung sich sehr empfindlich gegenüber sterischen anspruchsvollen Alkinen verhält und so aus deren Verwendung eine wesentlich verlängerte Reaktionszeit resultiert.

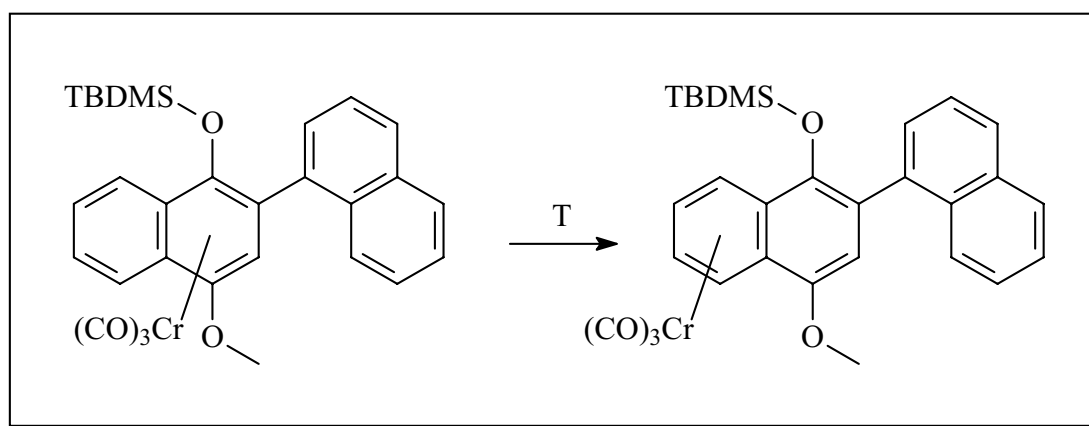
Um das Entstehen einer Vielzahl an Produkten zu vermeiden, müssen Bedingungen gefunden werden, unter denen die [3+2+1]-Benzanellierung genügend schnell abläuft und sowohl eine haptotrope Wanderung als auch eine Dekoordination des Tricarbonylchrom-Fragmentes unterbleibt. Eine Bestimmung der diastereoselektiven Induktion würde gegebenenfalls

²⁰⁷ K.B. Sharpless, W. Amberger, M. Beller, H. Chen, J. Hartung, Y. Kawanami, D. Lübken, E. Manoury, Y. Ogino, S. Shibata, T. Ukita, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4585.

²⁰⁸ K. S. Chan, G. A. Peterson, T.A. Brandvold, K.L. Faron, C.A. Challener, C. Hydahl, W.D. Wulff, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 9. C. Stinner Dissertation, Bonn, **1996**, 54.

unmöglich werden, da die entsprechenden Signale im Produktgemisch nicht eindeutig zugewiesen werden können.

Unter diesem Gesichtspunkt wurden temperaturabhängige NMR-Spektren mit Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-2-(1'-naphthyl)-4-methoxy-1-*tert.*-butyldimethylsilyloxy-naphthalen]chrom(0) **67** durchgeführt. Bei einer NMR-spektroskopischen Untersuchung ist eine Temperatur von 55 °C von besonderen Interesse, der Siedepunkt von *tert.*-Butylmethylether. Das ^1H -NMR-Spektrum weist allerdings bereits nach 90 Minuten Reaktionszeit eine haptotrope Wanderung des Tricarbonylchrom-Fragmentes auf (Schema 57).



Schema 57 : Haptotrope Wanderung des Tricarbonylchrom-Fragmentes bei Komplex **67**.

Aufgrund seines niedrigen Siedepunktes von 39 °C ermöglicht Dichlormethan als Solvens die [3+2+1]-[Benzanellierung bei einer Temperatur, die die haptotrope Wanderung des Tricarbonylchrom-Fragmentes weniger begünstigt bzw. bei der sie unterbleibt.

Auch wenn die Reaktionszeit im Vergleich zu den Anellierungen höher siedenden Lösungsmitteln, wie z.B. Tetrahydrofuran, stark verlängert ist, erhält man auf diesem Weg selektiv das nicht haptotrop umgelagerte Produkt. Dichlormethan erfüllt somit die oben als vorteilhaft geschilderten Anforderungen und besitzt im Gegensatz zu den häufig verwendeten Ethern, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, einen nur geringen hygroskopischen Charakter. Es erfordert allerdings ein Arbeiten in hochwändigen Gefäßen, da Dichlormethan bei den oft verwendeten Dreihalskolben unter den verlangten Bedingungen und den zu erwartenden langen Reaktionszeiten die Schliffe von Fett befreit und somit Sauerstoff in die Reaktion gelangen kann, was die Oxidation der Edukte und der gewünschten Produkte zufolge hätte.

Ein weiterer Vorteil des Dichlormethans ist die Möglichkeit einer *in situ* Einführung der üblichen TBDMS-Schutzgruppe an die Hydroxygruppe des oxidationsempfindlichen Naphthohydrochinonmonoethers.

C. Stinner erzielte bei der Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel eine hohe Ausbeute an Anellierungsprodukt. Man kann aber aufgrund der guten Ligandeneigenschaften des Lösungsmittels das Tricarbonylchrom-Fragment nicht vollständig auf dem neu entstandenen Hydrochinon halten. Dieses Metall-Fragment wird unter Bildung eines Triacetonitril(tricarbonyl)chromkomplexes von dem aromatischen Liganden abgespalten. Die Folge ist eine unerwünschte Vermehrung der Anzahl der Produkte, da man nun zwei Sätze an Diastereomeren erhält: die unkomplexierten und die komplexierten Anellierungsprodukte. Unter dem Gesichtspunkt, daß zum Zwecke der CO-Extrusion immer in einem siedenden Lösungsmittel gearbeitet werden sollte, besitzt Acetonitril, welches bei einer Temperatur von 96 °C siedet, einen weiteren Nachteil. Eine Anellierung bei dieser Temperatur würde zusätzlich eine haptotrope Wanderung des Tricarbonylchrom-Fragmentes begünstigen, was wiederum zu einer Vergrößerung der Produktvielfalt führt.

Eine haptotrope Wanderung eines Tricarbonylchrom-Fragmentes über die Einfachbindung auf den Arylsubstituenten wurde bei axial-chiralen Biarylen, im Gegensatz zu Anellierungsprodukten mit Tolan,²⁰⁹ noch nicht beobachtet. Eine Erklärung sollte die bei axial-chiralen Biarylen durch die sterisch anspruchsvollen orthoständigen Substituenten energetische Beungünstigung des planaren Übergangszustands liefern. Dieser ist für eine solche Wanderung erforderlich.²¹⁰

3.2.2.4 Diskussion der Schutzgruppen

3.2.2.4.1 Vorbemerkungen und präparative Ergebnisse

Eine vollständige Schützung der Hydroxyfunktion in den entstehenden sterisch überfrachteten hydrochinoiden Systemen durch Überführung in einen Silylether gelingt nicht. Daraus resultiert ein weitere Vermehrung an Produkten. Darüber hinaus sind die ungeschützten Hydrochinon-Cr(CO)₃-Komplexe äußerst luftempfindlich, was wiederum weitere Folgeprodukte bedingt. Der Grund für die nicht vollständige Veretherung kann an der

²⁰⁹ F. Otto, unveröff. Ergebnisse.

²¹⁰ Y.F. Oprunenko, persönliche Mitteilung, 2002.

Abschirmung der Hydroxyfunktion durch den sterisch anspruchsvollen Naphthylrest liegen, der den Angriff an die ebenfalls äußerst voluminösen *tert.*-Butyldimethylsilyl-Gruppe erschwert (Abb.19). Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte wird eine Möglichkeit gesucht, den Weg zur Einführung der Schutzgruppe zu optimieren. Zunächst wird versucht, die Hydroxyfunktion bereits *in situ* als *tert.*-Butyldimethylsilylether zu schützen bzw. anstelle des üblicherweise eingesetzten Chlorids das entsprechende Reagenz mit der reaktiveren Abgangsgruppe *Triflat* zu verwenden. Darüber hinaus sollen sterisch weniger anspruchsvolle Schutzgruppen eingesetzt werden.

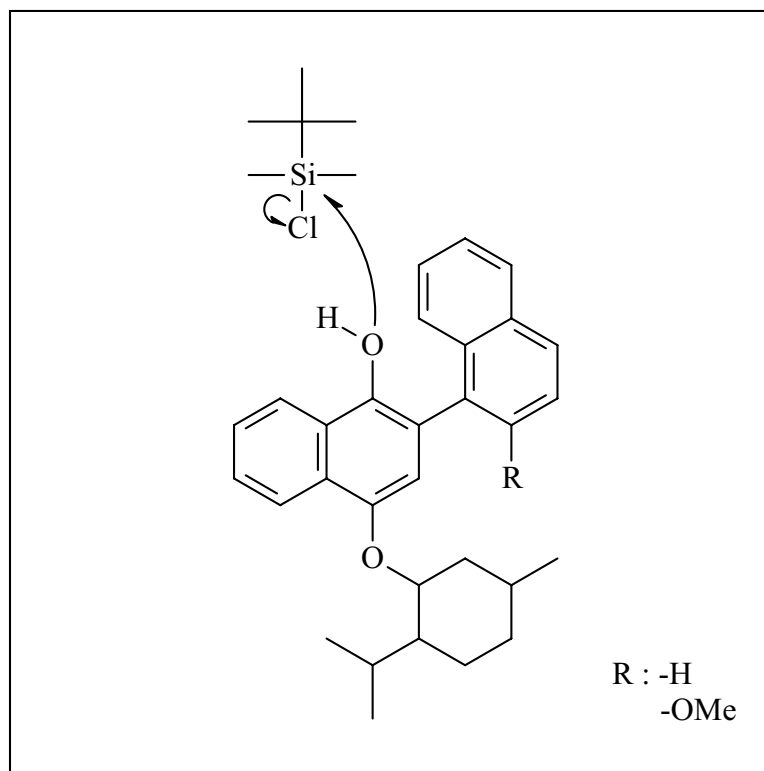


Abb.19 : Schützung der freien Hydroxyfunktion durch nukleophilen Angriff an das Silan.

3.2.2.4.2 Reaktionsdurchführung

Die Reaktionsbedingungen werden, wenn möglich, konstant gehalten bzw. dem Reaktionsverlauf angepasst. Die Ansatzgröße beläuft sich jeweils auf 1mmol Phenylmethoxychromcarbenkomplex, der in 5 ml Lösungsmittel mit vier Äquivalenten 1-Ethinylnaphthalen **18** umgesetzt wird. Die Benzanellierungsreaktionen werden wie folgt durchgeführt : Alle Edukte werden in einem Zweihalskolben mit Hahn, Dimmrothkühler und Septum gegeben. Das Reaktionsgemisch wird in drei Entgasungszyklen von Sauerstoffresten befreit (*freeze, pump and thaw*) und unter Rückfluß erwärmt. Die Reaktion wird abgebrochen,

wenn weder im IR-Spektrum noch bei der dünnschichtchromatographischen Kontrolle Spuren des Carbenkomplexes detektierbar sind.

Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und löst in dem Solvens, indem die *Schätzung* durchgeführt wird. Nach Filtration über Celite, verfährt man wie unten beschrieben.

Um das Verhältnis zwischen geschütztem und ungeschütztem Anellierungsprodukt einfacher bestimmen zu können, bietet sich eine Oxidation an. Man erhält auf diese Weise nur das geschützte Hydrochinon und das entsprechende Chinon.

Nach der unten beschriebenen Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Tetrahydrofuran gelöst und anschließend durch die Reaktionslösung mittels eines Gaseinleitungsröhrchens Luftsauerstoff geblasen. Auf diese Weise werden die so erhaltenen geschützten sowie nicht geschützten Tricarbonylchrom-Komplexe oxidiert. Die ungeschützten hydrochinoiden Systeme werden darüber hinaus zu dem entsprechenden Naphthochinon **68** oxidiert. Dies wurde auch durch Zugabe einer neutralen CAN-Lösung erreicht. Die Verwendung einer sauren CAN-Lösung würde zusätzlich eine Hydrolyse der Schutzgruppe ermöglichen, weshalb davon abgesehen wird. Durch diese Vorgehensweise wird die Anzahl der möglichen Reaktionsprodukte der [3+2+1]-Benzanellierung auf das geschützte Hydrochinon und das Chinon reduziert. Dieses vereinfacht die Aufarbeitung, die Analytik und die Entscheidung, welche Schutzgruppe und Methode für das vorgestellte System am besten geeignet ist.

3.2.2.4.3 *in situ*-Schätzung

Um der Zersetzung des Hydrochinons entgegenzuwirken und somit die Ausbeute zu erhöhen, ist es sinnvoll, die Schutzgruppe so früh wie möglich in das oxidationsempfindliche System einzuführen. Die thermische Belastung der Komplexe ist unter den Bedingungen der Anellierung am größten, so erscheint es sinnvoll, die Schätzung der Hydroxyfunktion direkt nach der Entstehung des Hydrochinons, also *in situ*, durchzuführen. Die Zugabe von Triethylamin wirkt sich jedoch durch die Bildung eines instabilen Adduktkomplexes mit dem Zentralmetall des Carbenkomplexes negativ auf die Gesamtausbeute aus. Man erhält über die *in situ*-Schätzung geschützte hydrochinoide Verbindungen, die durch die übliche nachträgliche Schätzung nicht zugänglich sind.²¹¹

²¹¹ E. Janes, Dissertation, **2002**; F. Otto, unveröff.; Auf diese Weise gelang die teilweise Schätzung des Menthylloxy-Komplexes ____.

Für die *in situ*-Schützungen eignen sich Acetyl-, *tert.*-Butyldimethylsilyl-, Trimethylsilyl- und Methyl-Gruppen.

In einer ersten Versuchsreihe wird das gängige *tert.*-Butyldimethylsilylchlorid als Silylierungsreagenz eingesetzt. Der resultierende Silylether ist weitgehend stabil gegenüber einer Hydrolyse durch Säuren und Basen.²¹² Der Carbenkomplex **69** und das Alkin **18** werden mit *tert.*-Butyldimethylsilylchlorid in Gegenwart von Triethylamin in Dichlormethan unter Rückfluß erhitzt. Das vor der Oxidation aufgenommene IR-Spektrum zeigt die charakteristischen Banden eines Tricarbonylchrom-Komplexes 1955 cm^{-1} (A_1) und 1892 cm^{-1} (E). Im Dünnschichtchromatogramm sieht man allerdings auch die Spots des dekomplexierten Anellierungsprodukts und des Chinons. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung konnte das als Silylether geschützte Hydrochinon **70** in einer Ausbeute von 30 % und das entsprechende Chinon **68** mit 12 % erhalten werden. Die im Vergleich zur nicht *in situ* durchgeführten Schützungen geringere Gesamtausbeute resultiert aus der oben erwähnten Bildung des oxidationsempfindlichen Addukt-Komplexes.

Auch das Trimethylsilylchlorid bildet durch Reaktion mit der Hydroxyfunktion einen Silylether. Dieser ist aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs der Methylgruppen leichter darstellbar, besitzt jedoch aus gleichem Grund eine erhöhte Anfälligkeit gegenüber Säuren. Phenylmethoxychromcarbenkomplex **69** wird mit dem Alkin **18** und Trimethylsilylchlorid in Gegenwart von Triethylamin in Dichlormethan unter Rückfluß erhitzt. Das Trimethylsilylchlorid wird mit drei Äquivalenten im Überschuß eingesetzt, um dessen relativ hohen Dampfdruck zu berücksichtigen. (Der Siedepunkt des Trimethylsilylchlorids liegt bei $57\text{ }^{\circ}\text{C}$.) Das als Silylether geschützte Hydrochinon **71** wird in einer Ausbeute von 33 %, Chinon **68** mit 9 % erhalten. Aufgrund der oben beschriebenen erhöhten Hydrolyseempfindlichkeit erfolgt die säulenchromatographische Aufarbeitung an basischem Alox. Auch hier beobachtet man vor der oxidativen Aufarbeitung im IR-Spektrum die Banden des entstehenden Tricarbonylchrom-Komplex mit den charakteristischen Werten von 1955 cm^{-1} (A_1) und 1903 cm^{-1} (E). Das Dünnschichtchromatogramm weist eine Vielzahl an gelb- und orange-farbigem Produkten auf.

Um den sterischen Anspruch der Schutzgruppe weiter zu reduzieren, wird die Methylgruppe eingeführt. Sie besitzt als Methyletherschutzgruppe eine hohe Resistenz gegenüber einer

²¹² Lipshutz, Huff, Hagen, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3411; L.E. Overmann, M.E. Ozaki, P. Mishra, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4391; H. Paulsen, M. Brieden, G. Benz, *Liebigs Ann.* **1987**, 565.

Hydrolyse durch Säuren und Basen. Der Phenylmethoxychromcarbenkomplex wird mit dem Alkin **18** und Methyljodid in Gegenwart von Triethylamin in Dichlormethan unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung erhält man das geschützte Hydrochinon **72** in einer Ausbeute von 23 % und das Chinon **68** mit 18 %. Das IR-Spektrum zeigt hier nur die Banden des haptotrop gewanderten Tricarbonylchrom-Fragments bei 1980 cm^{-1} (A_1) und 1915 cm^{-1} (E). Wie im Fall der Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid weist auch hier das Dünnschichtchromatogramm eine Vielzahl an farbigen Produkten auf.

Eine weitere, von *A. Yamashita*²¹³ vorgestellte Methode bedient sich des Essigsäureanhydrids als Veresterungsreagenz. Der Phenylmethoxychromcarbenkomplex wird mit dem Alkin **18** in Gegenwart von Essigsäureanhydrid, Triethylamin und katalytischen Mengen 4-*DMAP* in Tetrahydrofuran 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das acetylierte Hydrochinon **73** wird in einer Ausbeute von 28 % und das Chinon **68** mit 14 % Ausbeute isoliert. Ein Nachteil der Methode von *A. Yamashita* besteht darin, daß das Tricarbonylchrom-Fragment aufgrund dessen Säureempfindlichkeit nicht auf dem hydrochinoiden System gehalten werden kann.²¹⁴ Die Banden, die bei, für einen Tricarbonylchrom-Komplex, typischen Werten von 1953 cm^{-1} (A_1) und 1896 cm^{-1} (E) im IR-Spektrum beobachtet werden, besitzen nur geringe Intensität und die entsprechenden Komplexe lassen sich nicht isolieren. Darüber hinaus ist eine nachträgliche Schützung der hydrochinoiden Hydroxygruppe unter Erhalt des Tricarbonylchrom-Komplexes mit Acetylbromid unter milden Bedingungen bei sterisch weniger gehinderten Systemen in guten Ausbeuten möglich.²¹⁵ Die hier erhaltene geringe Ausbeute an geschütztem Anellierungsprodukt erklärt sich durch die bekannte Anfälligkeit der hier verwandten Methode gegenüber sterischen Einflüssen.²¹⁶

3.2.2.4.4 Nachträgliches Schützen unter Verwendung einer besseren Abgangsgruppe

Die Einführung der *tert.*-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppe unter Verwendung der *Triflat*-Abgangsgruppe wird im Gegensatz zu den oben vorgestellten Methoden nach Beendigung der [3+2+1]-Benzanellierung durchgeführt, was durch die hohe Reaktivität der *Triflat*-Gruppe als

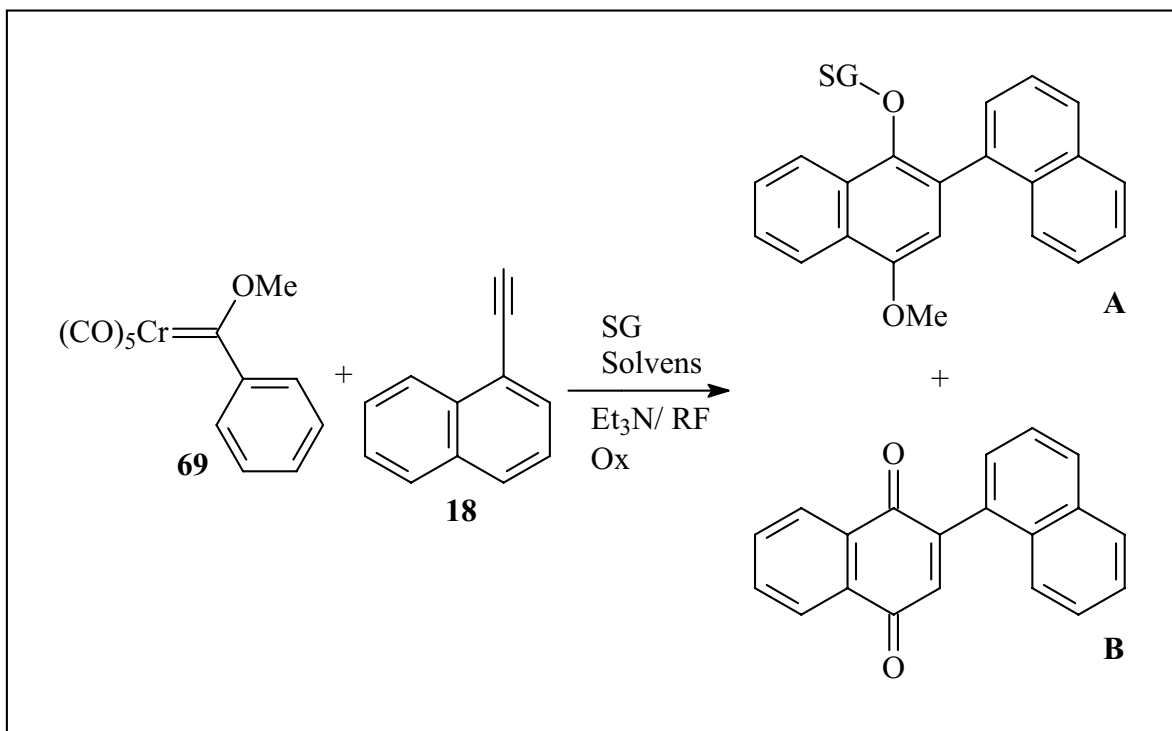
²¹³ A. Yamashita, J.M. Timko, *Organometallics Synth.* **1992**, 71, 72.

²¹⁴ A. Yamashita, J.M. Timko W. Watt, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 2513.

²¹⁵ E. Janes, N. Szesni unveröff. Ergebnisse.

²¹⁶ W.D. Wulff, K.-S. Chan, P.-C. Tang, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2293; W.D. Wulff, P.-C. Tang, J.S. McCallum, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7677; A. Yamashita, A. Toy, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3471.

Abgangsgruppe ermöglicht wird. Um dieser Reaktivität Rechnung zu tragen wird die Reaktionslösung zuerst auf 0°C gekühlt und anschließend anstelle des Triethylamins wird die weniger nucleophile Base 2,6-Lutidin hinzugegeben, erst dann das TBDMS-Triflat. Anschließend erwärmt man die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur.²¹⁷ Die säulenchromatographische Aufarbeitung liefert das geschützte Naphthohydrochinon **70** in einer Ausbeute von 44 % und das Chinon **68** mit 10 %.



²¹⁷ E.J. Corey, H. Cho, C. Rücker, D.H. Hua, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3455; M. Hikota, H. Tone, K. Horita, O. Yonemitsu, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 7.

Schutzgruppe SG	Reaktionsbedingungen	Ausbeute an A	Ausbeute an B
<i>tert.</i> -Butyldimethylsilylchlorid (1 eq)	THF oder CH ₂ Cl ₂ , 2 Stunden, 4 eq TEA	(70) 30 %	(68) 12 %
Trimethylsilylchlorid (3 eq)	CH ₂ Cl ₂ , 5 Stunden, 4 eq TEA	(71) 33 %	(68) 9 %
Essigsäureanhydrid (2.2 eq)	THF, 24 Stunden, 4-DMAP, 2 eq TEA	(73) 28 %	(68) 14 %
Methyliodid (1.2 eq)	CH ₂ Cl ₂ , 6 Stunden, 4 eq TEA	(72) 23 %	(68) 18 %
<i>tert.</i> -Butyldimethylsilyl-Triflat (1.5-2 eq)	CH ₂ Cl ₂ , 0°C auf RT, 0.5 Stunden 2-2.5 eq 2,6-Lutidin	(70) 44 %	(68) 10 %

Ansatzgröße: 1 mmol Chromcarbenkomplex mit 4 mmol Alkin in 5 ml Lösungsmittel. Alle Äquivalentangaben beziehen sich auf den eingesetzten Carbenkomplex.

Tabelle :12 : Einführung verschiedener Schutzgruppen an die hydrochinoide Hydroxygruppe.

3.2.2.4.5 Diskussion

Die hier in der [3+2+1]-Benzanellierung eingesetzten Schutzgruppen zeigen alle eine hohe Reaktivität bezüglich der Schützung der hydrochinoiden Hydroxygruppe. Eine vollständige Schützung gelingt in keinem Fall. Auch ist die Gesamtausbeute bei der *in situ*-Schützung aufgrund der Zugabe von Triethylamin entstehenden Adduktkomplexes deutlich geringer als bei entsprechender Umsetzung mit anschließender Schützung. Auch durch die Modifikation der Abgangsgruppe, der durch ihre Eigenschaften am besten geeigneten Schutzgruppe, *tert.*-Butyldimethylsilyl, gelingt die vollständige Veretherung nicht. Die vorgestellten Verfahrensweisen sind also nicht geeignet, die Anzahl an Produkten zu verringern, da die Problematik der ungeschützten Verbindungen durch ihre hohe Oxidationsempfindlichkeit weiterhin bestehen bleibt. Zusätzlich wird die Ausbeute an dem gewünschten Anellierungsprodukt weiter verringert und die Bildung weiterer Nebenprodukte ermöglicht. Aus diesem Grund wird von einer Schützung der dargestellten Tricarbonylchrom-Komplexe abgesehen.

Die *in situ* Einführung einer Schutzgruppe hat sich dennoch als eine leistungsfähige Methode erwiesen, um stark oxidationsempfindliche Anellierungsprodukte durch Veretherung zu stabilisieren. So gelang auf diese Weise erstmals die Isolierung und Untersuchung einer Vielzahl an Zucker- und Terpen-substituierten Benzanellierungsprodukten.

3.2.3 [3+2+1]-Benzanellierungen mit 1-Ethinylnaphthylderivaten

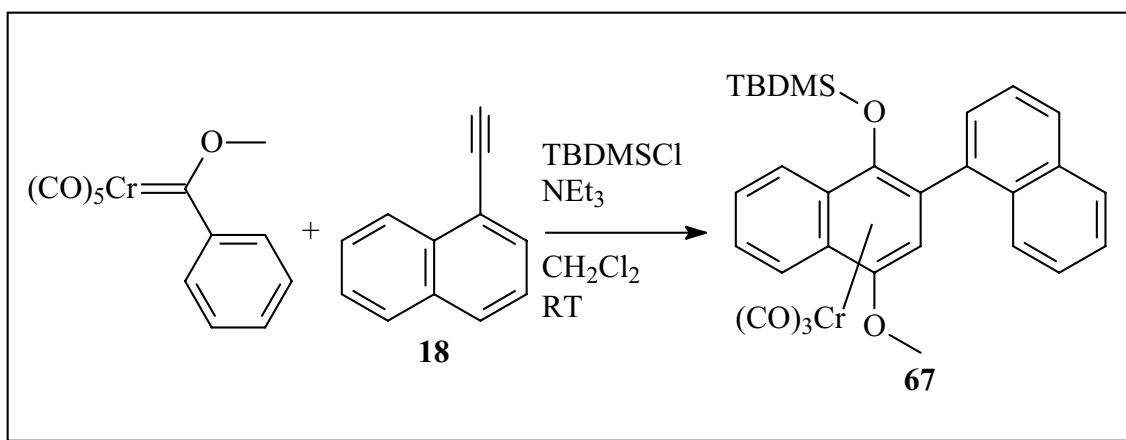
3.2.3.1 Vorbemerkungen

Die beschriebenen Anellierungen werden unter möglichst gleichen Bedingungen durchgeführt, d.h. die Carbenkomplexe werden in einer hoch konzentrierten Lösung mit dem Alkin versetzt. Die naphthylsubstituierten Anellierungsprodukte weisen eine starke Oxidationsempfindlichkeit auf.²¹⁸ Aus diesem Grund ist es unerlässlich, unter völligem Sauerstoffausschluss zu arbeiten. Daher wird die Reaktionslösung durch drei Entgasungszyklen (*freeze, pump and thaw*) von Restsauerstoff befreit. Um eine haptotrope Wanderung des Tricarbonylchrom-Fragmentes zu vermeiden, wird die Anellierung mit den Phenylalkoxycarben-Komplexen in Dichlormethan durchgeführt. Dies hat eine Verlängerung der Reaktionszeit auf über fünf Stunden zur Folge. Ein Vorteil der Anellierung in Dichlormethan ist die Möglichkeit, das entstandene Anellierungsprodukt *in situ* zu schützen. So werden die Anellierungen mit den Alkinen **18** und **21** in Gegenwart von *tert.*-Butyldimethylsilylchlorid (TBDMSCl) und Triethylamin in Dichlormethan durchgeführt.

Zunächst werden die Alkine **18** und **21** mit dem leicht zugänglichen und sterisch wenig anspruchsvollen Pentacarbonyl(methoxy)phenylcarbenkomplex umgesetzt. Die Anellierungen werden unter IR-spektroskopischer und dünnschichtchromatographischer Kontrolle durchgeführt.

²¹⁸ B. Niethen, Diplomarbeit, Bonn 1997.

3.2.3.2 Präparative Ergebnisse



Schema 58 : Benzanellierung von Pentacarbonyl(methoxy)benzylidenchrom(0) mit Alkin **18**.

Nach fünfstündigem Erhitzen des Carbenkomplexes mit vier Äquivalenten Alkin **18** in siedendem Dichlormethan erhält man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung den Komplex **67** in Form eines gelben Feststoffes in 30 %iger Ausbeute. Es gelingt die Isolierung von Einkristallen von **67**, so daß durch Röntgenbeugung die relative Konfiguration der Chiralitätselemente bestimmt werden kann. Neben dem neu gebildeten Komplex **67** werden noch etwa 10 % des Eduktkomplexes zurückgewonnen.

3.2.3.3 Röntgenstrukturanalyse von Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-2-(1'-naphthyl)-4-methoxy-1-*tert*.-butyldimethylsilyloxynaphthalen]chrom(0) **67**

Zur Molekülstrukturanalyse durch Röntgenbeugung geeignete Einkristalle erhält man durch mehrfaches Umkristallisieren des Komplexes **67** bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Dazu wird eine nahezu gesättigte Lösung des Feststoffes in Dichlormethan mit *n*-Hexan überschichtet und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ einige Tage stehen gelassen. Man erhält **67** in Form gelber Kristalle. Der Komplex kristallisiert dimer in triklinen Einkristallen der Raumgruppe P-1 (No.2). Die Elementarzelle beinhaltet zwei spiegelbildlich zueinander stehender Moleküle, die somit die kleinste Einheit der racemischen Kristalle bilden. Die Röntgenstruktur der Verbindung zeigt das Enantiomerenpaar, deren Naphthylreste über $\pi\pi$ -Stacking wechselwirken.

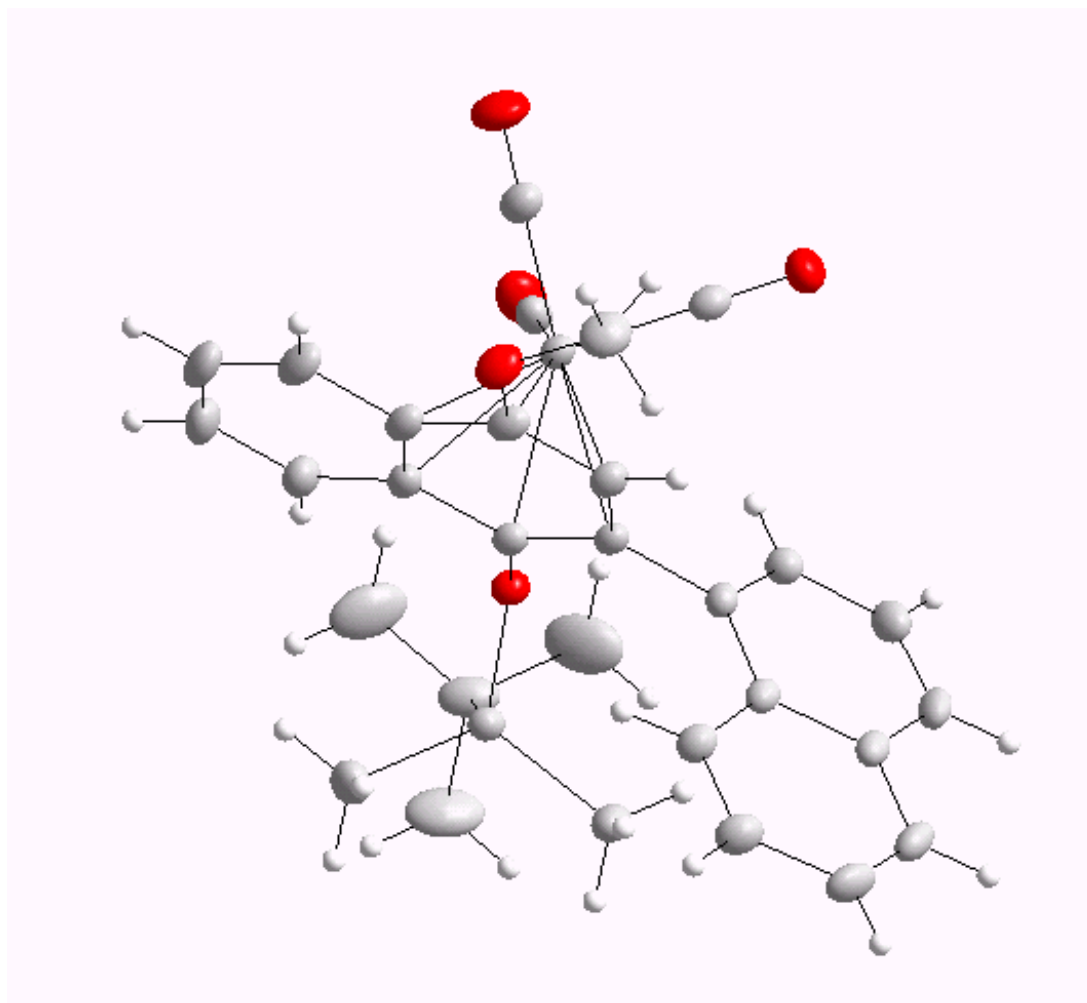


Abbildung 20 : Struktur von Komplex **67** im Kristall.

Die Röntgenbeugung ermöglicht so die Bestimmung der genauen räumlichen Struktur des Anellierungsproduktes, sowie die gegenseitige Anordnung der Moleküle im Kristall. Die Charakterisierung der planaren und axialen Chiralität erfolgt nach der oben vorgestellten Verfahrensweise.

Man erhält ein Enantiomerenpaar mit der relativen Konfiguration S_p , S_a und R_p , R_a . Die hier auftretende axiale Chiralität ist auf Stapel- bzw. Packungseffekte des Kristalls zurückzuführen, da sie in Lösung nicht wiedergefunden wird.

3.2.3.4 Spektroskopie

Im Gegensatz zu der in meiner Diplomarbeit beschriebenen Produktvielfalt weist das Dünnschichtchromatogramm bei der [3+2+1]-Benzanellierung mit *in situ* Schützung nur wenige definierte Spots auf.

Das IR-Spektrum von **67** zeigt die für Tricarbonylchrom-Komplexe charakteristischen Banden bei 1955 cm^{-1} (A_1) und 1892 cm^{-1} (E).

Das ^{13}C -NMR weist nur einen Signalsatz auf. Man findet das Signal der Carbonylkohlenstoffe bei 233.2 ppm. Aufgrund der Beeinflussung des Ringstromes durch das Metallfragment erfahren die Ringkohlenstoffatome des komplexierten Aromaten eine Hochfeldverschiebung. So findet man bei 78.9 ppm das Signal des Kohlenstoffatoms C3. Den selben Effekt beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum für das hochfeldverschobene Proton am Kohlenstoffatom C3 bei 5.58 ppm. Beide Signale weisen im ^1H - wie auch im ^{13}C -NMR-Spektrum keine Linienverbreiterung auf oder liegen gar doppelt vor. Auch mittels der analytischen HPLC läßt sich nur eine Verbindung detektieren. Dies weist auf nur ein Anellierungsprodukt hin oder auf ein Enantiomerenpaar, welches durch die Kristallröntgenstruktur bestätigt wird.

3.2.3.5 NMR-Temperaturexperimente

Sollte es sich im Fall von Komplex **67** um ein Enantiomerenpaar handeln, die Benzanellierung also selektiv nur ein Enantiomerenpaar, bedingt durch die Präkoordination des Tricarbonylchrom-Fragmentes, gebildet haben, sollte eine Equilibrierung bei hohen Temperaturen eine Isomerisierung unter Bildung beider zueinander diastereomeren Enantiomerenpaare, bzw. alle vier Stereoisomere erbringen. Die NMR-spektroskopische Untersuchung sollte dann einen doppelten Signalsatz aufweisen.

Zu diesem Zweck wird **67** in Deuterobenzol gelöst und auf eine Temperatur von $75\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschließend wird jeweils im Abstand von zehn Minuten ein ^1H -NMR-Experiment durchgeführt. Nach 90 Minuten konnten keine Anzeichen der Entstehung eines doppelten Signalsatzes festgestellt werden. Das Experiment wurde mit d_8 -Toluol und einer Temperatur von $90\text{ }^\circ\text{C}$ wiederholt. Auch in diesem Fall musste die Messung nach etwa 90 Minuten aufgrund der Zersetzung des Komplexes abgebrochen werden.

Auch wenn die Messung nur eine Zeitdauer von 90 Minuten erreichte, sollte man doch eine auftretende Isomerisierung feststellen können. Deren vollkommenes Ausbleiben läßt den Schluß zu, daß die axiale Atropisomerisierungsbarriere so gering ist, daß bei Raumtemperatur bereits eine ungehinderte Rotation um die Biarylachse möglich ist und man somit nur ein Enantiomerenpaar betrachtet.

Alternativ wird der Komplex in Deuterodichlorchlormethan gelöst und sukzessive auf 203 K gekühlt. Aber auch hier führten die durchgeführten ^1H - und ^{13}C -NMR-Experimente nicht zu einem doppelten Signalsatz.

3.2.3.6 Diskussion

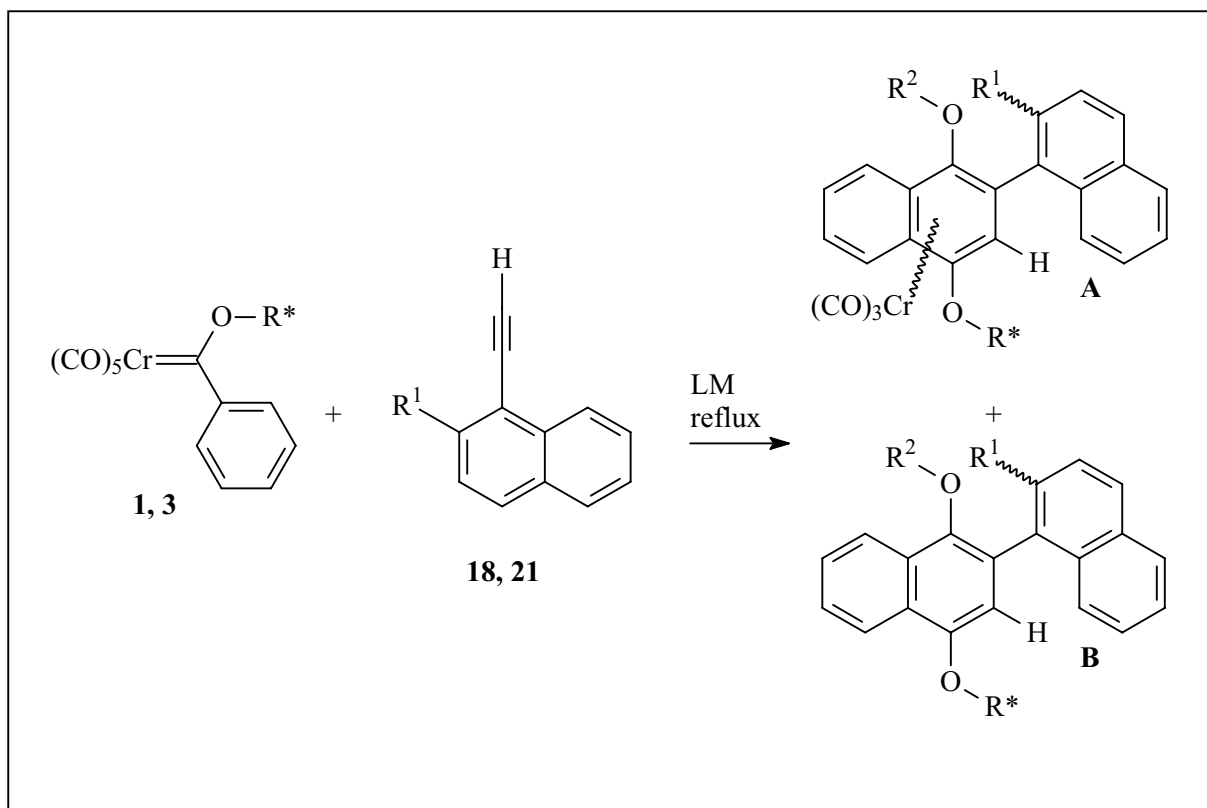
Bedient man sich der oben beschriebenen *in situ* Schützung der naphthochinoiden Hydroxygruppe, so verläuft die Silylierung, im Gegensatz zu der gegenüber der sterischen Hinderungen anfälligen nachträglichen Schützung, vollständig. Man findet weder den durch haptotrope Wanderung entstehenden Komplex noch ungeschütztes Anellierungsprodukt. Man beobachtet lediglich eine Ausbeuteinbuße aus den dort beschriebenen Gründen

3.2.4 [3+2+1]-Benzanellierung von Benzylden(alkoxy)chromcarbenkomplexen mit Naphthylacetylenderivaten

3.2.4.1 Vorbemerkungen

Die Anellierungen der optisch aktiven Carbenkomplexe **1** und **3** mit Alkinen **18** und **21** werden jeweils unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Eine Ausnahme bildet die Anellierung von **1** mit **21**, bei der im zweiten Ansatz in Di-*n*-butylether als Reaktionsmedium unter Rückflußbedingungen bei 135 °C gearbeitet wird.

3.2.4.2 Präparative Ergebnisse



Edukte	LM/ t	R*	R ¹	R ²	A (Ausbeute)	B (Ausbeute)
1 + 18	Dichlormethan / 6.5h	(-)-Menthyl	H	TBDMS	74 (34 %)	n.b.
3 + 21	Dichlormethan / 22d	(-)- Myrtanyl	OMe	H	n.b.	75 (13 %)
1 + 21	Di- <i>n</i> -butylether, Dichlormethan / 28d	(-)-Menthyl	OMe	H	n.b.	n.b.

Tabelle 13 : Anellierungen der Komplexe **1** und **3** mit den Alkinen **18** und **21**.

Verbindung	H3 [ppm]	Cr(CO) ₃ [ppm], (rI) ²¹⁹	IR (ν _{CO}) [cm ⁻¹]	
			A ₁	E
74	n.b.	234.9(2), 234.5(5), 234.3(5) und 234.2(3)	1967 (vs)	1897 (vs)
75	6,80	n.b.	1975 (vs)	1909 (s)

Tabelle 14 : Ausgewählte spektroskopische Daten von **74** und **75**.

Bei der Reaktion von **1** mit **18** erhält man nach einer Reaktionszeit von sechseinhalb Stunden in Dichlormethan unter Rückflußbedingungen, *in situ* Schützung und dreimaliger säulenchromatographischer Aufarbeitung **74** in 34 % Ausbeute in Form eines gelben Feststoffes. Die NMR-spektroskopische Untersuchung von **74** zeigt 4 Diastereomere. Im ¹³C-NMR-Spektrum finden sich die Signale der Tricarbonylkohlenstoffatome mit einer Verschiebungen von 234.9, 234.5, 234.3 und 234.2 ppm im Größenverhältnis 2 : 5 : 5 : 3 .

Das ¹H-NMR-Spektrum ist aufgrund starker Zersetzung, die eine Vielzahl an zusätzlichen Signalen durch die hierbei entstehenden Verbindungen und paramagnetische Verunreinigung bedingt, nicht auswertbar.

Die Zusammensetzung von **74** kann allerdings durch die hochauflösende Massenspektrometrie (HR-MS) bestätigt werden.

Die gefundene Selektivität befindet sich deutlich unter der, die von C. Stinner für die Koordination des Tricarbonylchrom-Fragmentes bei der Anellierung mit *tert.*-Butylacetylen beobachtet wurde.

Demnach hätte man zwei Paare an Signalen finden müssen, die sich jeweils im Verhältnis von etwa 6 : 1 befinden.

Die geringe Intensität des einen Signals läßt sich zum einen mit einer selektiven Zersetzung eines Diastereomers aufgrund sterischer Überfrachtung durch den Naphthylrest und die anspruchsvolle Alkoxygruppe erklären. Diese kann sich allerdings auch schon vor dem Ringschluß zum hydrochinoiden Ringsystem auf der Stufe der η⁴-Vinylketen-Spezies auf die Produktbildung auswirken (Schema 7).

Durch die *in situ*-Schützung war es erstmals möglich, eine vollständige Veretherung der freien Hydroxygruppe, allerdings auf Kosten einer geringeren Ausbeute, zu erhalten. Die NMR-spektroskopische Untersuchung konnte dennoch keine stichhaltigen und beweiskräftigen Aussagen über eine Selektivität bezüglich der Atropisomeren liefern.

²¹⁹ Relative Intensität.

Die Umsetzung von **3** mit **21** im equimolaren Verhältnis liefert nach einer Reaktionszeit von 22 Tagen in Dichlormethan unter Rückflußbedingungen und anschließender zweimaliger säulenchromatischer Aufarbeitung das unkomplexierte Anellierungsprodukt **75** in einer Ausbeute von 13 % in Form eines gelben Feststoffes.

Im Verlauf der Reaktion ist es zwar möglich, im IR-Spektrum die charakteristischen Banden eines Tricarbonylchrom-Komplexes zu detektieren, eine Isolierung eines komplexierten Anellierungsproduktes gelingt jedoch nicht. Anbetracht der langen Reaktionszeit erscheint eine vollständige Dekomplexierung der Anellierungsprodukte allerdings auch nicht verwunderlich.

Die lange Reaktionszeit und die daraus resultierende geringe Ausbeute wird nicht nur aus durch die sterische Überfrachtung des Reaktionszentrums, sondern auch durch die guten Komplexeigenschaften sowie die relative Nähe des Sauerstoffs des Methoxysubstituenten von **21** bedingt, welcher die Alkinfunktionalität nicht nur räumlich abschirmt, sondern auch als Ligand über ein freies Elektronenpaar mit dem Chrom wechselwirken kann.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung von **75** liefert bei Raumtemperatur nur einen einfachen Signalsatz. Erst unterhalb einer Temperatur von 10 °C weist das ¹H-NMR-Spektrum eine Verdoppelung des Signalsatzes auf. Dieses ist leicht am Signal des H3 des Anellierungsproduktes aufgrund seiner isolierten Lage zu beobachten.

Dies legt den Schluß nahe, daß auch in diesem Fall die Atropisomerisierungsbarriere zu gering ist, um bei Normalbedingungen die Rotation um die Einfachbindung der Biarylachse einzuschränken und so die Isolierung von Atropisomeren zu ermöglichen.

Die [3+2+1]-Benzanellierung von **1** mit **21** liefert auch nach einer Reaktionszeit von 28 Tagen keine Umsetzung zum gewünschten Produkt. Eine Wechsel des Lösungsmittels von Dichlormethan auf Di-*n*-butylether, der eine Reaktionstemperatur von 135 °C erlaubt, liefert ebenfalls nicht die Bildung des gewünschten Produktes.

3.2.4.3 Diskussion

Eine problemlose Handhabung selbst der geschützten naphthylsubstituierten Anellierungsprodukte ist nicht gegeben. In Lösung zersetzen sie sich bereits bei Raumtemperatur. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung wird dadurch erschwert.

Zwar war es im Fall von **74** möglich, die erwarteten vier Diastereomere zu beobachten, einen eindeutigen Beweis für eine diastereoselektive Induktion durch den Alkoxysubstituenten lies sich allerdings nicht nachweisen. Betrachtet man den naphthylsubstituierten Komplex **74**, so läßt sich schließen, daß die bei **74** auftretende Barriere aus dem räumlich anspruchsvollen Menthylxyrest resultiert. Aufgrund der auftretenden Zersetzung ist es nicht möglich, eindeutige Aussagen über das System zu treffen. Die Atropisomerisierungsbarriere läßt sich nicht bestimmen, da sich **74** in Lösung zersetzt. Diese sollte energetisch über der Darstellungstemperatur liegen und das Entstehen von Atropisomeren zu ermöglichen. Auch wenn dies nicht der Fall ist, so besteht immer noch die Möglichkeit der selektiven Zersetzung eines Isomeren.

Eine Erhöhung des Substitutionsgrades des Naphthylsubstituenten durch einen Methoxysubstituenten und der ebenfalls sperrige Myrtanyloxygruppe reicht im Fall von **75** allerdings nicht aus, um Atropisomere bei Normalbedingungen hervorzurufen. Zudem sinkt die Ausbeute deutlich auf 13 %. Wird die sterische Überfrachtung des Reaktionszentrums durch den Austausch des Myrtanyloxy- durch den Menthylxyrest erhöht, bleibt eine Produktbildung aus.

Eine weitere Erhöhung des sterischen Anspruches, beispielweise durch Verwendung eines internen Alkins macht aus diesem Grund keinen Sinn.

3.2.5 [3+2+1]-Benzanellierung von Isopropenyliden(alkoxy)chromcarbenkomplexen mit Naphthylacetylderivaten

3.2.5.1 Vorbemerkungen

Die isopropenylidensubstituierten Carbenkomplexe zeichnen sich im Vergleich mit den arylsubstituierten Carbenkomplexen durch eine höhere Reaktivität aus, was eine Anellierung bei niedrigen Temperaturen ermöglicht. Der Grund hierfür liegt darin, daß in diesem Fall im

Gegensatz zu den phenylsubstituierten Carbenkomplexen nicht die energetische Barriere der Entaromatisierung des Substituenten überwunden werden muß. Vielmehr erfährt die Reaktion durch den Aufbau des Hydrochinons aufgrund der Aromatisierung eine weitere Triebkraft. Diese besteht zwar bei einem Phenylsubstituenten bei der Ausbildung des Naphthohydrochinonsystems auch, ist allerdings nicht so ausgeprägt.

Vorteilhaft wirkt sich auch das Fehlen eines anellierten aromatischen Systems bezüglich der Einschränkung der Produktvielfalt auf die spektroskopische Untersuchung aus, da die Möglichkeit der haptotropen Wanderung entfällt.

Dies hat allerdings auch zur Folge, daß sich das System nicht durch eine solche haptotrope Wanderung des Tricarbonylchromfragmentes zu dem thermodynamisch günstigeren und Komplex stabilisieren kann.

Ein weiterer Nachteil ist der schwierige Zugang der Isopropenyliden(alkoxy)carbenkomplexen, bedingt durch ihre geringere Stabilität, die sich auch bei den hier benötigten langen Reaktionszeiten besonders nachteilig auf die Ausbeuten auswirkt.

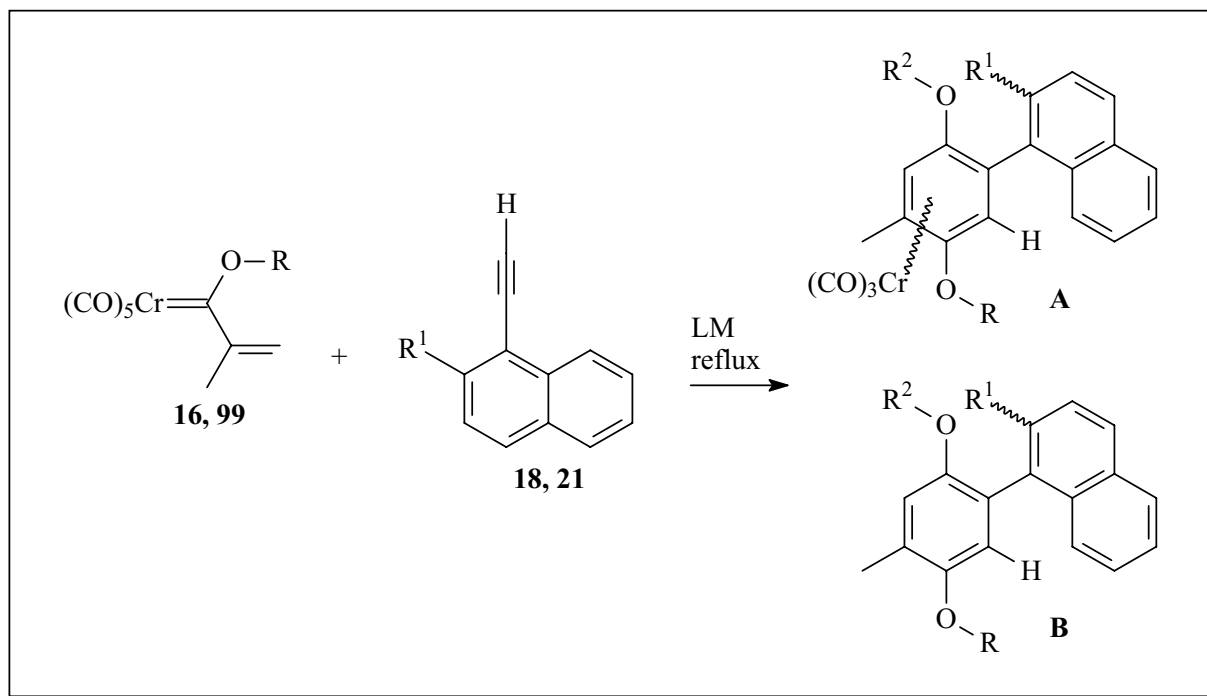
Demnach ist es bei den naphthylsubstituierten Anellierungsprodukten, die besonders instabil sind, wichtig, die entstandene freie hydrochinoide Hydroxygruppe schnell zu schützen. Dieses geschieht über die in **3.2.2.4** erarbeitete Weise durch das TBDMS-*Triflat* mit 2,6-Lutidin als Base.

Ein Wechsel des Reaktionsmediums von Dichlormethan auf *tert.*-Butylmethylether ermöglicht eine höhere Reaktionstemperatur. Diese sollte insbesondere die Anellierung mit den methoxysubstituierten Alkine, die wesentlich langsamer verlaufen, beschleunigen.

Auch der Einsatz der aus der Benzanellierung durch Oxidation resultierenden Chinone bei den im **Kapitel 4** beschriebenen Anwendungen ist nicht möglich.

Das hier resultierende Chinon besitzt zwei mögliche Koordinationsstellen für das Zentralmetall des Katalysators. Daraus resultieren zwei jeweils unterschiedliche Komplexbildungskonstanten von katalytisch aktiven Spezies mit unterschiedlichen Induktionen bezüglich der dort beschriebenen katalytischen Synthesen.

3.2.5.2 Präparative Ergebnisse



Edukte	LM/ t	R	R ¹	R ²	A (Ausbeute)	B (Ausbeute)
99 + 18	Dichlormethan/ 6.5h	Me	H	TBDMS	76 (58 %)	n.b.
16 + 21	Di- <i>n</i> - butylether/ 3d	(-)-Menthyl	OMe	H	n.b.	77 (9 %)

Tabelle 15 : Anellierungen mit den Alkinen **18** und **21**.

Verbindung	H3; H6 [ppm]	Cr(CO) ₃ [ppm]	IR (ν _{CO}) [cm ⁻¹]	
			A1	E
76	5.30; 5.05 ²²⁰	234,8 (br)	1955 (vs)	1895 (vs)
77		n.b.	n.b.	n.b.

Tabelle 16 : Ausgewählte spektroskopische Daten von **76** und **77**.

Die Umsetzung des Pentacarbonylisopropenylden(methoxy)chromcarbenkomplexes **99** mit **18** in Dichlormethan unter Rückflußbedingungen liefert nach einer Reaktionszeit von 12

²²⁰ Beide Signale sind verbreitert.

Stunden das gewünschte Anellierungsprodukt. Nach Filtration über Celite verethert man die freie Hydroxygruppe mit TBDMS-Triflat in Gegenwart von 2,6-Lutidin bei 0 °C. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man den Komplex **76** in einer Ausbeute von 58 % in Form eines gelben Feststoffes.

Im ^1H -NMR- sowie im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man bei Raumtemperatur keinen doppelten Signalsatz. Aus den spektroskopischen Untersuchungen von **67** läßt sich folgern, daß es sich nicht um eine isomerenreine Verbindung, sondern um ein racemisches Gemisch des Tricarbonylchrom-Komplexes **76** handelt, deren Naphthylsubstituent frei um die Achse rotiert. Die während der NMR-spektroskopischen Untersuchung bereits nach kurzer Zeit merklich auftretende Zersetzung von **76** beeinträchtigt das Erhalten von sauberen Spektren und verdeutlicht auch in diesem Fall die Labilität der naphthylsubstituierten Komplexe.

In NMR-Tieftemperatur-spektroskopische Untersuchungen bei -70 °C zeigt das erhaltene ^1H -NMR-Spektrum eine starke Verbreiterung der Signale. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt einen vollständigen doppelten Signalsatz, lediglich das Signal der Kohlenstoffatome des Tricarbonylchromfragmentes ist stark verbreitert.

Die erhöhte Reaktivität der Isopropenyliden(alkoxy)carbenkomplexe soll den Zugang zu den bereits im Verlauf der Erstellung meiner Diplomarbeit angestrebten Anellierungsprodukten, die einen 2-Methoxynaphthylsubstituenten tragen, ermöglichen.

Die Anellierung von **16** mit **21** in Di-*n*-butylether wird bei einer Temperatur von 120 °C in drei Tagen durchgeführt. Im Verlauf der Reaktion durchgeführte IR-spektroskopische Kontrolle konnten allerdings nicht die Banden der für ein Tricarbonylchrom-Fragment charakteristischen Schwingungen nachgewiesen werden.

Die ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung weist zwei Signalsätze im Größenverhältnis von 1 : 1 auf. Es handelt sich jeweils um die Signale der Produkte mit veretherter bzw. nicht veretherter hydrochinoider Hydroxygruppe. Die Isolierung der Anellierungsproduktes mittels säulenchromatographischer Aufarbeitung wird durch den Überschuß an Alkin stark beeinträchtigt. **77** kann nur in Gegenwart von großen Mengen an **21** erhalten werden. Aus diesen Gründen wird die Bestimmung der Gesamtausbeute an Anellierungsprodukt ungenau, kann aber mit etwa 9 % angegeben werden.

3.2.5.3 Diskussion

Die Anellierung mit den Isopropenyliden(alkoxy)carbenkomplexen eröffneten den Zugang zu naphthylsubstituierten Hydrochinonen, trotz des hohen sterischen Anspruchs dieses Alkoxysubstituenten. Allerdings zeigen diese Verbindungen, ebenso wie die naphthylsubstituierten Anellierungsprodukte der Benzyliden(alkoxy)carbenkomplexe, eine hohe Labilität. Dies erschwert durch Zersetzungsprozesse die Isolierung der Anellierungsprodukte wie auch ihre spektroskopische Untersuchung, selbst wenn die Anellierungsprodukte durch Veretherung der freien Hydroxygruppe des hydrochinoiden Systems stabilisiert werden.

3.2.6 Diastereoselektive [3+2+1]-Benzanellierungen mit Phenylacetylenderivaten

3.2.6.1 Vorbemerkungen

Die im Abschnitt 3.2.4 vorgestellte Benzanellierungen mit den Naphthylacetylenderivaten verlaufen nur langsam oder erst bei hohen Temperaturen. Man erhält sehr oxidationsempfindliche hydrochinoide Komplexe, die auch bei einer Stabilisierung des Systems durch Veretherung der freien Hydroxygruppe nicht haltbar sind.

Die bei den im folgenden beschriebenen Versuchen eingesetzten Alkine **17-20** sowie **22-25** lassen eine Reaktion bereits bei gemäßigteren Bedingungen erwarten, da die Alkinfunktionalität durch die größere Anzahl an Freiheitsgraden der Substituenten weniger blockiert wird und somit eine Koordination an das Chrom leichter gelingt. Die Veretherung der hydrochinoiden Hydroxygruppe wird allerdings aus sterischen Gründen durch die rigiden und sperrigeren Substituenten weiter erschwert, was eine vollständige Schützung nicht erwarten läßt. Aus diesem Grund wird bei den folgenden Anellierungen mit den Phenylacetylenderivaten auf diese verzichtet.

Die Durchführung der folgenden Anellierungen erfolgt jeweils unter gleichen Bedingungen. Die Carbenkomplexe werden in einer konzentrierten Lösung in *tert.*-Butylmethylether mit einem Äquivalent des Alkins versetzt, in drei Entgasungszyklen sorgfältig von

Sauerstoffresten befreit und auf 55 °C erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wird durch IR-Kontrolle überwacht. Es wird auf eine vollständige Umsetzung des Carbenkomplexes verzichtet, um die Zersetzung des möglicherweise unter diastereoselektiven Verlauf entstehenden Tricarbonylchrom-Komplexes möglichst gering zu halten, sowie den Anteil der bei dieser Temperatur bereits einsetzenden haptotropen Wanderung des Tricarbonylchromfragmentes auf ein Minimum zu reduzieren.

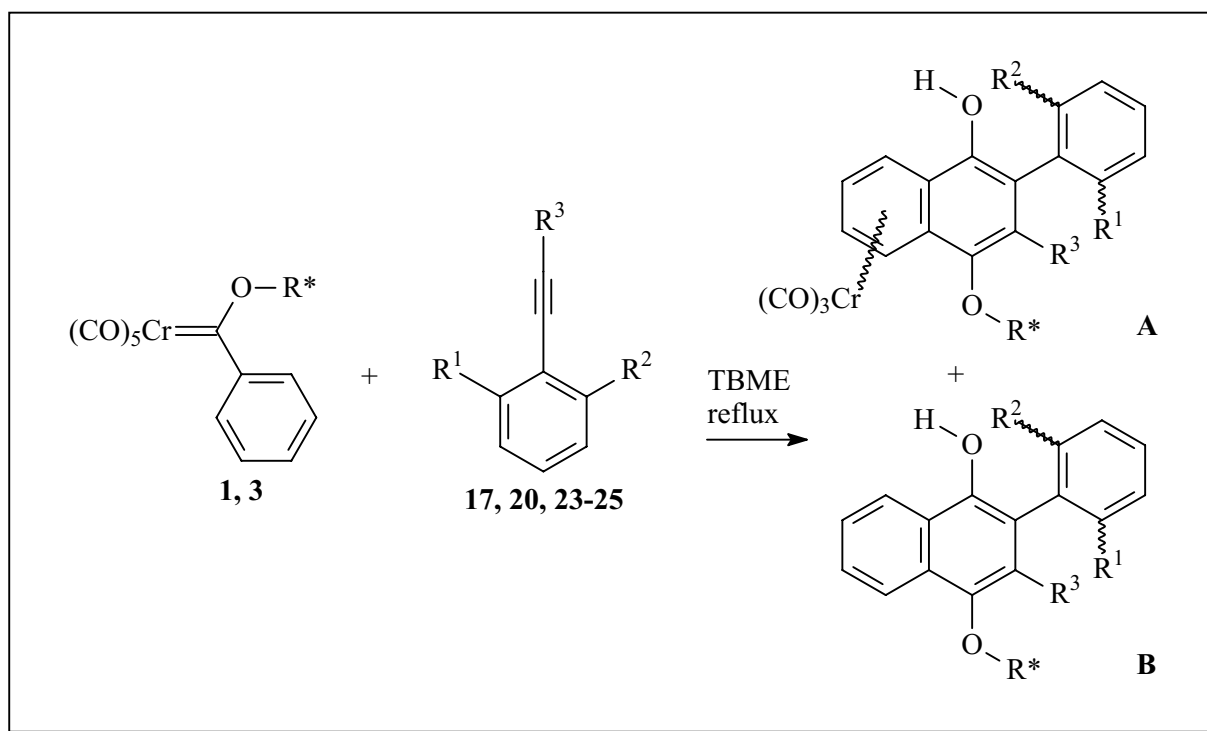
Der Grund für die hohe Ausgangskonzentration des Carbenkomplexes entgegen der üblichen Vorgehensweise (Verhältnis Komplex zu Alkin 1 : 4), liegt in der zu erwartenden langen Reaktionszeit, welche durch die thermische Belastung eine Zersetzung des Eduktkomplexes erwarten läßt, so daß sich das Konzentrationsverhältnis bei laufender Reaktion relativieren wird.

3.2.6.2 [3+2+1]-Benzanellierung von Benzylden(alkoxy)chromcarbenkomplexen mit Phenylacetylenderivaten

3.2.6.2.1 Vorbemerkungen

Die Umstellung des Lösungsmittels von Dichlormethan auf *tert.*-Butylmethylether und die dadurch ermöglichte Reaktionsführung bei höheren Temperaturen bewirkt, daß das Tricarbonylchromfragment auf den anellierten Ring wandert, da dadurch der thermodynamisch begünstigte Komplex generiert wird. Wie unter **3.2.2.3** beschrieben, setzt diese Wanderung bei 55 °C ein, dem Siedepunkt von *tert.*-Butylmethylether. Der *tert.*-Butylmethylether ist weniger hygroskopisch als Tetrahydrofuran, löst weniger den Sauerstoff und wirkt weniger entfettend als Dichlormethan. Dieses wirkt sich besonders bei langen Reaktionszeiten positiv auf den Verlauf der Anellierung und deren Ausbeute aus.

3.2.6.2.2 Präparative Ergebnisse



Edukte	t	R*	R ¹	R ²	R ³	A (Ausbeute)	B (Ausbeute)
1 + 24	10d	(-)-Menthyl	Me	Phenyl	H	78 (22 %)	n.b.
3 + 24	5d	(-)-Myrtanyl	Me	Phenyl	H	n.b.	79 (32 %)
1 + 20	14d	(-)-Menthyl	OMe	<i>n</i> -Butyl	H	80 (15 %)	n.b.
3 + 20	15d	(-)-Myrtanyl	OMe	<i>n</i> -Butyl	H	81 (8 %)	n.b.
1 + 23	8 d	(-)-Menthyl	Me	<i>n</i> -Butyl	H	82 (38 %)	n.b.
3 + 23	7 d	(-)-Myrtanyl	Me	<i>n</i> -Butyl	H	83 (32 %)	n.b.
1 + 17	28d	(-)-Menthyl	OMe	H	H	84 (5 %)	85 (41 %)
1 + 25	5 d	(-)-Menthyl	OMe	Me	Sn(<i>n</i> -Bu) ₃	86 (28 %)	n.b.

Tabelle 17 : Anellierungen der Komplexe **1** und **3** mit den Alkinen **17**, **20** und **23–25**.

Verbindung	H3 [ppm], rI	Cr(CO) ₃ [ppm], (rI) ²²¹	IR (ν _{CO}) [cm ⁻¹]	
			A1	E
78	6.32	233.3(16), 232.9(3), 232.9(4), 232.7(2) ²²²	1972 (vs)	1907, 1897 (vs)
79	6.33	n.b.	1960 (vs)	1907, 1889 (vs)
80	n.b.	235.2(10), 234.8(9), 234.4(8), 234.3(4)	1972 (vs)	1897 (vs)
81	6.31(1), 6.31(1)	232.8(1), 232.8(1)	1975 (vs)	1911, 1897 (vs)
82	6.4(br)	232.9(5), 232.8(1)	1971 (vs)	1909, 1899 (vs)
83	6.20	232.9(2), 232.8(1), 232.8(1)	1972 (vs)	1908, 1899 (vs)
85/ 84	7.01	238.0(1), 233.8 (7)	1965 (vs)	1902, 1892 (vs)
86	-	232.9(7), 232.8(1)	1969 (vs)	1904, 1896 (vs)

Tabelle 18 : Ausgewählte spektroskopische Daten von **78** - **86**.

Die Reaktion von **1** mit **24** wird nach einer Reaktionszeit von 10 Tagen abgebrochen. Das vor der Aufarbeitung aufgenommene ¹³C-NMR-Spektrum zeigt vier durch die Tricarbonylkohlenstoffatome hervorgerufene Signale im Größenverhältnis von 16 : 3 : 4 : 2. Dieses Verhältnis kann nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mittels analytischer HPLC-Messung verifiziert werden und entspricht weitestgehend den von C. Stinner beobachteten Verhältnissen bezüglich der diastereoselektiven Koordination des Tricarbonylchromfragmentes mittels Induktion durch den Menthylloxysubstituenten. Dieser beläuft sich in diesem Fall auf 82 % *d.e.*. Zu erwarten wären also zwei Diastereomerenpaare im Verhältnis von etwa 4 : 1. Bemerkenswert ist nur, daß man nur ein anzunehmendes Diastereomerenpaar im Verhältnis von etwa 4 : 1 findet. Möglich ist, daß die Bildung eines Diastereomeren durch den Akoxy- und den Alkinsubstituenten besonders sterisch benachteiligt wird oder sich selektiv zersetzt.

Die Isolierung eines Diastereomeren gelingt mittels einer weiteren säulenchromatographischen Trennung. Man erhält **78** in Form eines gelben Feststoffes in einer Ausbeute von 7 %. Die anderen Isomere erhält man lediglich in einer Mischfraktion. Der Gesamtumsatz beträgt 22 %.

²²¹ Relative Intensität.

²²² Bestimmt aus ¹³C-NMR-Spektrum vor Aufarbeitung.

Die Isolierung eines Diastereomeren ermöglicht ein Hochtemperatur-NMR-Experiment zur Bestimmung der Atropisomerisierungsbarriere. Zu diesem Zweck wird eine Probe von **78** bei 90 °C in d₈-Toluol in Fünfzehnminutenintervallen NMR-spektroskopisch vermessen. Nach einer Messzeit von acht Stunden findet man allerdings lediglich Anzeichen von Zersetzung.

Eine Bestimmung der Barriere kann also nicht erreicht werden, da diese energetisch über der Zersetzungstemperatur liegt.

Dies legt den Schluß nahe, daß die beobachtete Selektivität nicht oder nur im geringem Maße durch eine selektive Zersetzung eines Isomeren oder durch Isomerisierung benachteiligt wird. Wahrscheinlicher ist, daß auf der η^4 -Spezies im Verlauf der [3+2+1]-Benzanellierung (Schema 7) die Bildung eines Isomeren sterisch durch die Substituenten des Alkins stärker beeinträchtigt und so in diesem Fall die bei sterisch weniger anspruchsvollen Alkinen beobachtete Selektivität bezüglich der Koordination des Tricarbonylchromfragmentes gemindert wird.

Eine Induktion des Alkoxysubstituenten bezüglich der axialen Chiralität ist nicht nachweisbar.

Die Umsetzung von **3** mit **24** wird nach fünf Tagen vor vollständiger Umsetzung des Eduktkomplexes abgebrochen. Obwohl während der Anellierung die für ein Tricarbonylchromfragment charakteristischen IR-Banden beobachtet werden, kann kein komplexiertes Produkt isoliert werden. Das säulenchromatographisch nicht trennbare unkomplexierte Anellierungsprodukt **79** wird als Diastereomerenpaar im Verhältnis 1 : 1 in Form eines violetten Feststoffes in einer Ausbeute von 32 % erhalten.

Dieses läßt auf keinerlei Induktion durch den chiralen Alkoxyrest schließen.

Auch eine Induktion über das präkoordinierte Tricarbonylchromfragment, welche dem Einfluß des Alkoxysubstituenten unterliegt und diastereoselektiv verlaufen kann, findet demnach nicht statt. Der in diesem Fall eingesetzte Komplex **3** mit dem (-)-Myrtanyloxyrest liefert zwar aufgrund der im Vergleich zum Menthylloxyrest geringeren sterischen Hinderung, wie erwartet, höhere Ausbeute, besitzt allerdings unter diesen Bedingungen keinen induktiven Effekt bezüglich der Atropisomerie.

Bei der Umsetzung von **1** mit **20** erhält man nach einer Reaktionszeit von 14 Tagen das Gemisch vierer diastereomerer Tricarbonylchromkomplexe im Verhältnis 10 : 9 : 8 : 4, bestimmt, vor der säulenchromatographischen Aufarbeitung, mittels eines ¹³C-NMR-Experimentes. Dieses Ergebnis wird durch eine analytische HPLC-Messung unterstützt.

Dieser Befund verwundert zunächst. Es liegt jedoch nahe, daß sich zwei gegenläufige induzierende Effekte gegeneinander aufheben. Das säulenchromatographisch nicht trennbare Diastereomerengemisch isoliert man in Form eines orangen Feststoffes in einer Ausbeute von 9 %.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung wird allerdings durch paramagnetische Verunreinigungen erschwert, so daß die Durchführung eines ^1H -NMR-Experimentes nicht möglich ist. Die Zusammensetzung von **80** kann allerdings anhand der ^{13}C -NMR-Spektroskopie und mittels hochauflösender Massenspektroskopie (HR-MS) bestätigt werden.

Die Umsetzung von **3** mit **20** wird nach einer Reaktionszeit von 15 Tagen abgebrochen.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt nur zwei diastereomere Verbindungen im Verhältnis 1 : 1. Dieses Ergebnis wird durch analytische HPLC bestätigt. Das säulenchromatographisch nicht trennbare Diastereomerenpaar **81** erhält man in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 8 %.

Die Zusammensetzung von **81** konnte weiterhin durch hochauflösende Massenspektrometrie (HR-MS) bestätigt werden.

Hochtemperatur-NMR-Experimente, die bei 70 °C und 90 °C durchgeführt wurden und zu einer Isomerisierung der Diastereomere führen sollten, lieferten nur Zersetzung, jedoch keine Anzeichen einer Isomerisierung.

Die Anellierung von **1** mit **23** wird nach acht Tagen abgebrochen. Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum wie auch der analytischen HPLC-Messung läßt sich ein Diastereomerenverhältnis von 5 : 1 ableiten.

Man isoliert das säulenchromatographisch nicht trennbare Diastereomerenpaar **82** in Form eines orangen Feststoffs in einer Ausbeute von 38 %.

Die Zusammensetzung von **82** konnte wiederum durch hochauflösende Massenspektrometrie (HR-MS) bestätigt werden.

Auch in diesem Fall liefern Hochtemperatur-NMR-Experimente bei 70 °C und 90 °C nur Zersetzung, jedoch keine Anzeichen einer Isomerisierung.

Das beobachtete Isomerenverhältnis entspricht wieder den von *C. Stinner* beobachteten Ergebnissen. Bemerkenswert ist nur, daß sich lediglich zwei Diastereomere finden lassen, obwohl die Substituenten eine genügend große energetische Barriere bezüglich der Rotation um die Biarylachse gewährleisten sollten, was das Auftreten von vier Diastereomere zur Folge hätte.

Die Anellierung von **3** mit **23** wird nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen abgebrochen. Die ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung vor der säulenchromatographischen Aufarbeitung weist die Signale vierer Tricarbonylchromfragmente im Größenverhältnis von 6 : 7 : 8 : 9 auf.

Mittels säulenchromatographischer Trennung ist es möglich, ein Diastereomerenpaar im Verhältnis 1 : 1 zu isolieren. Man erhält **83** in Form eines gelben Feststoffs in einer Gesamtausbeute von 32 %.

Auch in diesem Fall liefert das Hochtemperatur-NMR-Experiment bei 70 °C nur Zersetzung, wiederum keine Anzeichen einer Isomerisierung.

Die Umsetzung von **1** mit **17** wird nach 28 Tagen Reaktionszeit abgebrochen. Aufgrund der langen Reaktionszeit wird hier analog 3.2.5 eine nachträgliche Schützung durchgeführt. Man erhält das Tricarbonylchrom-komplexierte und ungeschützte Anellierungsprodukt **84** in 5 %, wobei das entsprechende NMR-Spektrum einen doppelten Signalsatz im Größenverhältnis von 7 : 1 aufweist, sowie das geschützte, unkomplexierte **85** in 41 %.

Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum von **84** können aufgrund paramagnetischer Verunreinigungen nur grob zugewiesen werden. Die Struktur kann aber mittels der ^{13}C -NMR-Spektroskopie belegt werden.

Ein auswertbares ^{13}C -NMR-Spektrum von **85** konnte nicht erhalten werden. Die Zusammensetzung von **85** konnte allerdings anhand des ^1H -NMR-Spektrums und der Hochauflösende Massenspektrometrie (HR-MS) nachgewiesen werden.

Das hier gefundene Produktgemisch gewährt einen Einblick in die Problematik die sterisch anspruchsvolle Schutzgruppe einzuführen. Offenbar gelingt dieses nur bei dem weniger belasteten unkomplexierten Anellierungsprodukt.

Mittels eines Tieftemperatur-NMR-Experimentes sollte die Atropisomerisierungsbarriere an **85** bestimmt werden. Die Temperatur wurde in 5 °C-Schritten bis –35 °C gesenkt, allerdings konnte weder eine Signalverbreiterung des H3 bzw. der Protonen der Methoxygruppe noch ein anderes Anzeichen für eine Einschränkung der Rotation um die Biarylachse detektiert werden.

Die Anellierung von **1** mit **25** wird nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen abgebrochen. Mittels ^{13}C -NMR-spektroskopischer Untersuchung vor der säulenchromatographischen

Aufarbeitung erhält man Spektren mit stark verbreiterten Signale zweier Tricarbonylchromfragmente im Größenverhältnis 7 : 1.

Jedoch war es lediglich möglich, nur ein Diastereomer von **86** mittels der Säulenchromatographie in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 28 % zu isolieren.

Eine Erklärung hierfür bietet der stark säureempfindliche Stannylrest, der durch das acide Kieselgel, trotz der Zugabe von Triethylamin zum Eluenten zum Zwecke einer Neutralisation, abgespalten werden kann. Allerdings läßt sich weder das stannylfreie Anellierungsprodukt noch das entsprechende Chinon isolieren.

Das auch in diesem Fall durchgeführte Hochtemperatur-NMR-Experiment scheitert aufgrund auftretender Zersetzung von **86**.

Die im Roh-NMR-Spektrum detektierten breiten Signale der Tricarbonylchromfragmente lassen einen Spielraum für Spekulationen. So kann man Annehmen, daß es sich jeweils um ein Diastereomerenpaar handelt. Die auftretende Selektivität kann der Koordination des Tricarbonylchromfragmentes zugesprochen werden.

3.2.6.2.3 Diskussion

In Gegensatz zu den naphthylsubstituierten Alkinen zeichnen sich die Derivate des Phenylacetyls durch eine erhöhte Stabilität aus. Die Annahme, daß die Anellierungen mit den methoxysubstituierten Derivaten **17**, **20** und **25** eine wesentlich längere Reaktionszeit benötigen und schlechtere Ausbeuten liefern als die unsubstituierten Analoga, bestätigt sich. Leider kann keine selektive Induktion bezüglich der Atropisomerie detektiert werden. Der Myrtanylsubstituent besitzt weder einen induktiven Effekt bezüglich der Koordination des Tricarbonylchromfragmentes noch der Atropisomerie. Im Fall des Menthylsubstituenten kann besten Falls eine zu der von *C. Stinner* gefundenen Selektivitäten bezüglich der Koordination des Fragmentes gefunden werden. Diese wird im Fall sterisch anspruchsvoller Alkine wie **20** stark beeinträchtigt.

3.2.6.3 [3+2+1]-Benzanellierung von Isopropenyliden(alkoxy)chromcarbenkomplexen mit Phenylacetylenderivaten

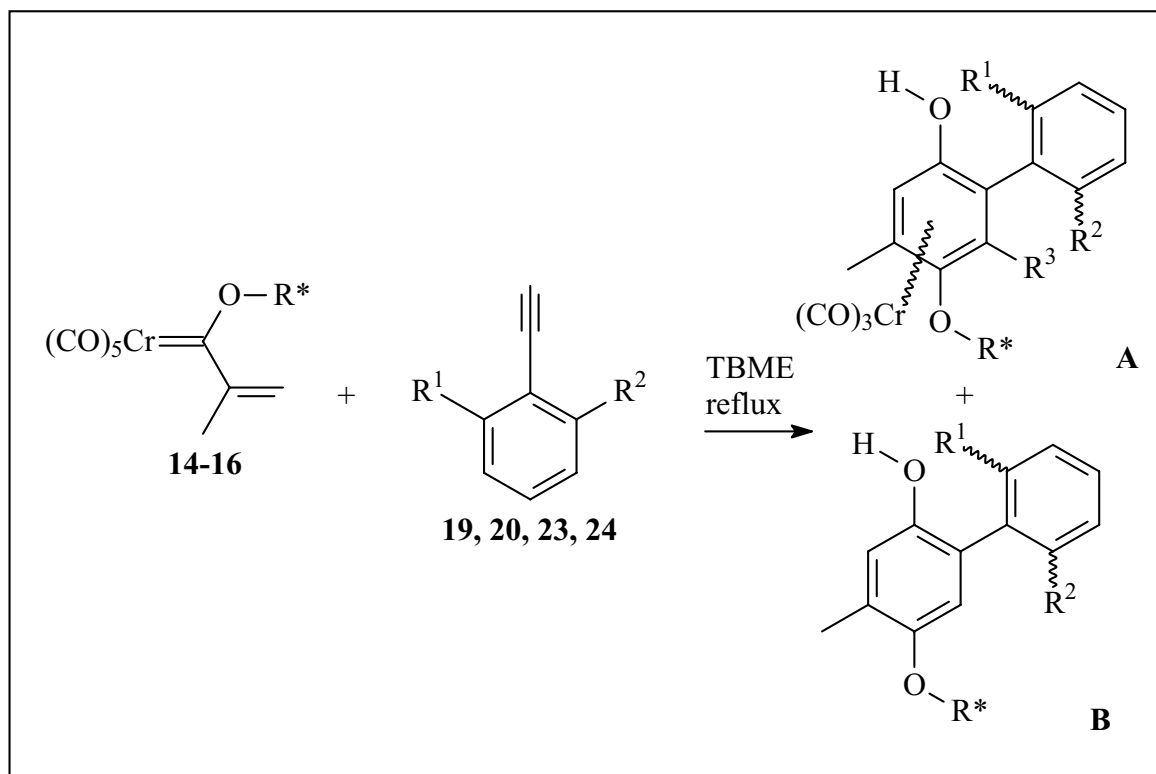
3.2.6.3.1 Vorbemerkungen

Wie schon die Naphthylacetylenderivate, so zeichnen sich auch die isopropenylidensubstituierten Carbenkomplexe bei den Anellierungen mit den Phenylacetylenderivaten durch eine erhöhte Reaktivität aus und lassen somit wiederum eine Reaktion bei geringeren Temperaturen erwarten. Zudem ist auch hier durch das Fehlen eines anellierten aromatischen Systems im Produkt die Möglichkeit einer haptotropen Wanderung des Tricarbonylchrom-Fragmentes nicht gegeben, was eine aus einer solchen resultierenden Vergrößerung der Zahl möglicher Produkte ausschließt.

Wie unter **3.2.5** beschrieben, gelten auch hier die beschriebenen Einschränkungen, bedingt durch den schwierigen Zugang der Isopropenyliden(alkoxy)carbenkomplexe sowie ihre geringere Stabilität, die sich auch bei den für die Umsetzungen benötigten langen Reaktionszeiten besonders negativ auf die resultierenden Ausbeuten auswirkt. Auch in diesem Fall ist, wie unter **3.2.5** beschrieben, der Einsatz der durch Oxidation der Anellierungsprodukte resultierenden Chinone in den im **Kapitel 4** beschriebenen Anwendungen nicht möglich.

Die oben aufgestellten Überlegungen bezüglich der präparativen Durchführung werden auch bei den folgenden Anellierungen beibehalten.

3.2.6.3.2 Präparative Ergebnisse



Edukte	t	R*	R ¹	R ²	A (Ausbeute)	B (Ausbeute)
14 + 24	5 d	(R)-1-Phenylethyl	Me	Phenyl	n.b.	87 (12 %)
16 + 19	3.5 d	(-)-Menthyl	Me	OMe	n.b.	88 (25%)
15 + 23	5 d	(S)-1-Phenylethyl	Me	<i>n</i> -Butyl	n.b.	89 (15 %)
14 + 20	8 d	(R)-1-Phenylethyl	OMe	<i>n</i> -Butyl	n.b.	90 (8 %)

Tabelle 19 : Anellierungen der Komplexe **14-16** mit den Alkinen **19, 20, 23** und **24**.

Verbindung	H3 [ppm], rI	Cr(CO) ₃ [ppm]	IR (ν _{CO}) [cm ⁻¹]	
			A1	E
87	6.37(1), 6.30(1)	n.b.	n.b.	n.b.
88	6.77	234.1	1965 (vs)	1896 (vs)
89	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
90	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Tabelle 20 : Ausgewählte spektroskopische Daten von **87 - 90**.

Bei der Umsetzung von **14** mit **24** erhält man nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen und säulenchromatographischer Aufarbeitung das unkomplexierte Anellierungsprodukt **87** in einer Ausbeute von 12 % in Form eines gelben Feststoffes.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt das Diastereomerenpaar von **87** im Integralverhältnis der Signale von 1 : 1.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint im Bereich für benzylständige Protonen zwei Signale, die aufgrund ihrer Quartettmultiplizität dem Alkoxy substituenten der zu erwartenden Anellierungsprodukte zuzuordnen sind. Das Verhältnis der Integrale dieser Signale beläuft sich auf 1 : 1.

Das Auftreten eines doppelten Signalsatzes im ^{13}C -NMR-Spektrum im ungefähren Signalverhältnis von 1 : 1 sowie das Fehlen von für Tricarbonylchromfragmente charakteristischen Signal legt den Schluß nahe, daß die beiden unkomplexierten diastereomeren Anellierungsprodukte **87** im entsprechenden Verhältnis vorliegen, die [3+2+1]-Benzanellierung in diesem Fall somit nicht stereoselektiv verläuft.

Die Zusammensetzung von **87** kann darüber hinaus durch den Erhalt einer hochauflösenden Masse (HR-MS) bestätigt werden. Signale, welche einem tricarbonylchromkomplexierten Anellierungsprodukt entsprechen, lassen sich weder im ^1H - noch im ^{13}C -NMR-Experiment detektieren.

Im Verlauf der Anellierung von **16** mit **19** beobachtet man die Banden des entstandenen Komplexes **88** bei 1965 und 1896 cm^{-1} . Das ^{13}C -NMR-Spektrum, welches vor der säulenchromatographischen Aufarbeitung aufgenommen wird, zeigt die Signale der Carbonylkohlenstoffatome eines Tricarbonylchrom-Komplexes bei einer Verschiebung von 234.1 ppm.

Man erhält das komplexierte Diastereomerenpaar nach dreieinhalb tägiger Reaktionszeit lediglich als Minderprodukt zusammen mit dem unkomplexierten Hydrochinon im Verhältnis 1 : 10.5 in ca. 25 % Gesamtausbeute. Auch durch die säulenchromatographische Aufarbeitung gelingt es nicht, die beiden Verbindungen voneinander zu trennen. Man erhält das Gemisch in Form eines gelben Feststoffs verunreinigt durch große Mengen Alkin **19**. Die Zuordnung der Signale des unkomplexierten Anellierungsproduktes **88** gelingt mit Hilfe von Vergleichsspektren.

Nach einer Reaktionszeit von 5 Tagen isoliert man das unkomplexierte Anellierungsprodukt **89** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in Form eines gelben Feststoffs mit 15 % Ausbeute.

Weder ^1H - noch ^{13}C -NMR-Spektrum liefern aussagekräftige Ergebnisse, da sich die Verbindung während des Experimentes zersetzt. Auch im Verlauf der Reaktion aufgenommenen IR-Spektren findet man nicht die charakteristischen Banden der Schwingungen eines Tricarbonylchrom-Komplexes. Der Nachweis von **89** gelingt jedoch mittels hochauflösender Massenspektrometrie. Ebenso zeigt die massenspektroskopische Untersuchung das bekannte Zerfallsmuster mit dem Basispeak nach der Abspaltung des Alkoxy substituenten.

Bei der Umsetzung von **14** mit **20** erhält man nach acht Tagen Reaktionszeit und säulenchromatographischer Aufarbeitung lediglich das unkomplexierte Anellierungsprodukt **90** mit einer Ausbeute von 8 % in Form eines hellgelben Feststoffs.

Das ^{13}C -MNR-Spektrum weist einen doppelten Signalsatz im Größenverhältnis von 1 : 1 auf. Ein auswertbares ^1H -NMR-Spektrum konnte aufgrund paramagnetischer Verunreinigungen nicht erhalten werden. Die Zusammensetzung von **90** konnte allerdings mittels hochauflösende Massenspektrometrie (HR-MS) bewiesen werden. Wie auch bei **89** weist das Massenspektrometrie (EI) das bekannte Zerfallsmuster auf mit dem Basispeak nach Abspaltung des Alkoxy substituenten.

3.2.6.3.3 Diskussion

Verglichen mit den naphthylsubstituierten Alkinen liefern die Isopropenyliden(alkoxy)carbenkomplexe bei Anellierungen mit den Phenylacetylenderivaten schlechtere Ausbeuten.

Weiterhin war es nicht möglich, komplexierte Anellierungsprodukte zu isolieren.

Eine Erklärung für die geringen Ausbeuten könnte die thermische Labilität der Eduktkomplexe liefern, welche sich aufgrund der langen Reaktionszeiten vor einem Umsatz bereits zuvor teilweise zersetzen. Des weiteren besitzen die resultierenden komplexierten Anellierungsprodukte ebenfalls eine geringere Stabilität aufgrund des kleineren aromatischen Systems. Weiterhin ist hier die Möglichkeit der haptotropen Wanderung nicht gegeben, welche einen thermodynamisch stabileren Komplex bilden würde. Als zusätzlicher Nachteil

bezüglich der Stabilität könnte sich die geringere Abschirmung der hydrochinoiden Hydroxygruppe erweisen, welche eine Oxidation erleichtert. Eine Veretherung dieser unter *in situ* Bedingungen könnte das System entsprechend stabilisieren.

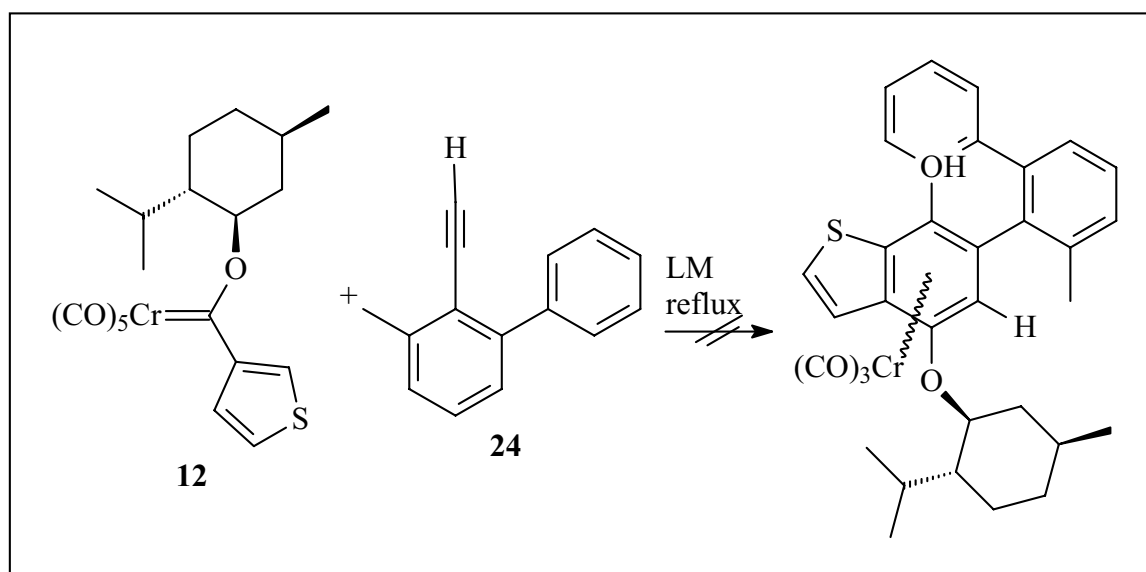
3.2.7 [3+2+1]-Benzanellierung von Pentacarbonyl[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthyloxy-(3-thiophenylmethyliden)]chrom(0) **12** mit **24**

3.2.7.1 Vorbemerkungen

Durch die Verwendung heterocyclischer Carbenkomplexe soll ein Zugang zu hochfunktionalisierten Heterocyclen geschaffen werden. In diesem Fall soll Carbenkomplex **12** verwendet werden, der den Vorteil besitzt, daß eine haptotrope Wanderung des Tricarbonylchromfragmentes auf den heterocyclischen Fünfring bei der Siedetemperatur des *tert.*-Butylmethylethers von 55 °C ausgeschlossen werden kann. Des weiteren besitzt das durch Oxidation erhaltende Chinon nur eine Koordinationsstelle für das Metall.

Ein Einfluß des sterisch anspruchslosen Thiophenylrestes des Carbenkomplexes **12** auf die Selektivität der Reaktion ist nicht zu erwarten.

3.2.7.2 Präparative Ergebnisse



Schema 56 : Umsetzung von Pentacarbonyl[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthyloxy-(3-thiophenylmethyliden)]chrom(0) **12** mit **24**.

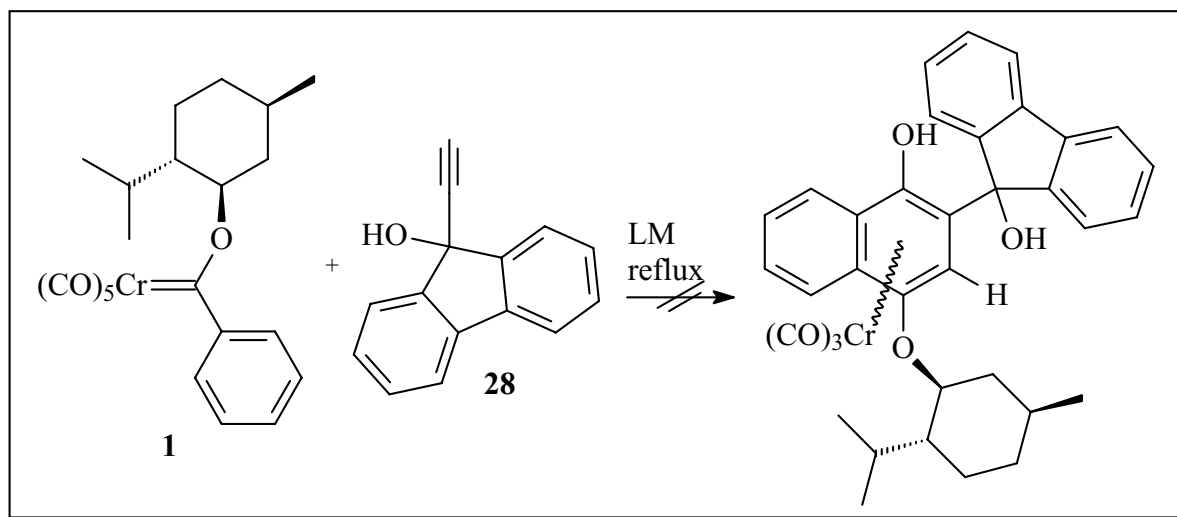
Die Umsetzung von **12** mit **24** wird wieder unter den voran gestellten Bedingungen in *tert.*-Butylmethylether unter Rückflußbedingungen durchgeführt. Allerdings konnte die Bildung eines Tricarbonylchrom-Komplexes IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Nach Verschwinden der Banden des Eduktkomplexes **12** wird die Reaktion abgebrochen. Eine Bildung des gewünschten Produktes konnte nicht nachgewiesen werden.

3.2.8 [3+2+1]-Benzanellierung von Pentacarbonyl[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthyloxybenzyliden]chrom(0) **1** mit **28**.

3.2.8.1 Vorbemerkungen

Einen weiteren Bereich atropisomerer Systeme eröffnet die Benzanellierung von Alkinen mit sp^3 -hybridisierten Substituenten. Die daraus resultierenden axial-chiralen Verbindungen finden in der Katalyse Anwendung und werden mit großem Interesse verfolgt.²²³ Als Vertreter dieser Klasse soll hier der Fluorenolsubstituent eingesetzt werden, dessen spektroskopischen und sterischen Eigenschaften als Substituent von *M. Oki et al.*²²⁴ untersucht wurden.

3.2.8.2 Präparative Ergebnisse



Schema 57 : Umsetzung von Pentacarbonyl[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthyloxybenzyliden]chrom(0) **1** mit **28**.

²²³ J. Clayden, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 986.

²²⁴ M. Oki, *Top. Stereochem.* **1983**, 14, 29.

Die Umsetzung von **1** mit **28** wird wie oben beschrieben durchgeführt. Allerdings kann keine Produktbildung IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Auch in diesem Fall wird nach Verschwinden der Banden des Eduktkomplexes **1** die Reaktion abgebrochen. Die spektroskopischen Untersuchungen weist keine Bildung des gewünschten Produktes auf. Der Zugang zur Klasse entsprechender axial-chiraler Verbindungen gelingt mit **28** nicht. Ein Grund hierfür kann die Hydroxygruppe des Alkins **28** sein. Diese könnte die Alkinfunktionalität dermaßen abzuschirmen, so daß eine Anellierung vollständig unterbleibt. Wahrscheinlicher allerdings ist, daß das elektronenreiche Alkin **28** eine Vielzahl von Nebenreaktionen ermöglicht, wie Insertionsreaktionen und Polymerisation.

3.2.9 Diskussion

Die Anellierungsprodukte der Benzylden(alkoxy)carbenkomplexe mit den Phenylacetylenderivaten **17**, **20** und **23-25** weisen im Gegensatz zu denen des Naphthylacetylen, auch ohne Stabilisierung des hydrochinoiden System durch eine Derivatisierung zu einem Silylether, eine hohe Thermostabilität auf und liefern vergleichsweise gute Ausbeuten. Dies ermöglicht eine Untersuchung hinsichtlich der Atropisomerisierungsbarriere bei 70 °C bzw. 90 °C über einen längeren Zeitraum. Die entsprechenden Produkte der Isopropenylden(alkoxy)carbenkomplexe besitzen hingegen eine erhöhte Thermolabilität, welche ihre Isolierung und spektroskopische Untersuchung erschwert bzw. unterbindet.

Ein weiterer Grund für die generell niedrigen Ausbeuten kann in der hohen Reaktivität der elektronenreichen Alkine bezüglich Nebenreaktionen, wie Insertion und Polymerisation, gesehen werden.

Eine Induktion des chiralen Alkoxysubstituenten bzgl. der axialen Chiralität kann nicht festgestellt werden.

Aufgrund zweier potentiell entgegengläufiger selektiver Effekte, die Induktion durch den chiralen Alkoxysubstituenten sowie durch das koordinierende Tricarbonylchrom-Fragment, ist es möglich, daß die Benzanellierung wenn dann nur mit geringen Diastereoselektivitäten verläuft. Es ist daher dann weiter anzunehmen, daß das System in den beiden diastereomeren Übergangszuständen nahezu gleich stark sterisch benachteiligt wird, obwohl die Ausrichtung der *ortho*-Substituenten des Arylrestes des insertierten Alkins bereits vor Bildung der

Ketenspezies auf der η^4 -koordinierten Spezies des angenommen Reaktionsmechanismus der [3+2+1]-Benzanellierung erfolgen kann (Schema 7).

So könnte sich erklären lassen, weshalb die Koordination des Tricarbonylchromfragmentes keine Auswirkung auf die Ausrichtung der Substituenten des Alkins besitzt, die planare Chiralität also nicht die axiale beeinflusst.

In manchen Fällen kann sogar davon ausgegangen werden, daß der sterische Anspruch der Substituenten des ehemaligen Alkins eine Auswirkung auf die Koordination des Tricarbonylchromfragmentes besitzt. Dieses würde erläutern, warum die nach den Untersuchungen von C. Stinner festgestellten Diastereoselektivitäten bzgl. der Koordination des Tricarbonylchrom-Fragmentes an das entstandene Hydrochinon nur an Systemen reproduziert werden kann, die sterisch nur wenig anspruchsvolle vom eingesetzten Alkin eingebrachte Substituenten besitzen.

Allerdings muß berücksichtigt werden, daß aufgrund des Umstandes, daß eine Trennung und Isolierung einer Vielzahl an entstehender Produkte mittels Säulenchromatographie nicht erreicht werden konnte, wurde somit bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung in vielen Fällen lediglich Mischspektren erhalten. Eine sichere und eindeutig zu belegende Aussage über die eventuell im Verlauf der Reaktion auftretende Selektivitäten kann somit nicht zweifelsfrei gegeben werden.

Eine haptotrope Wanderung des Tricarbonylchromfragmentes auf den Arylsubstituenten konnte in keinem Fall beobachtet werden.

3.2.10 Darstellung der Chinone 68 und 91-92

3.2.10.1 Vorbemerkungen

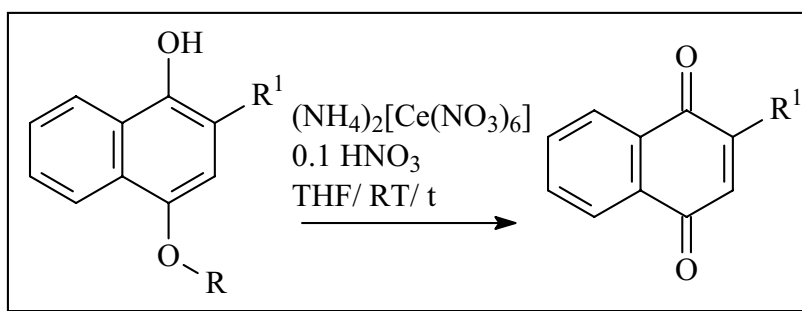
Wie in **Kapitel 4** später zu beschreiben sein wird, erfahren Chinone in der modernen Synthese eine breite Anwendung. Von besonderem Interesse ist es, solche Chinone zu erhalten, die eine chirale Information beinhalten, um die Möglichkeit einer selektiven Reaktionsführung zu schaffen. Um dieses zu erreichen, wurden bereits verschiedene Anstrengungen unternommen. Einen einfachen Zugang zu chinoiden Systemen bietet die [3+2+1]-Benzanellierung mit anschließender oxidativer Demetallierung. Letztere ist zu einem Standardverfahren in der Aufarbeitung der Reaktion geworden. Hierfür häufig verwendete Reagenzien sind Cer(IV)-,

Eisen(II)-und Silber(I)-Salze; letztere finden unter anderem auch in aktivierter Form, absorbiert auf Aktivkohle, Anwendung.

Die Darstellung der Chinone erfolgt unter jeweils gleichen Bedingungen.

Die in Tetrahydrofuran gelösten primär entstehenden Anellierungsprodukte werden durch Zusatz von sieben Äquivalenten Cerammoniumnitrat in das entsprechende Chinon überführt. Soweit nicht anders erwähnt, wurde für die Oxidation eine 0.5 molare Cer(IV)-ammoniumnitrat-/ 0.1 molare salpetersaure Lösung verwendet. Die Lösung wird anschließend mit Diethylether extrahiert und mit ungesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das Rohprodukt, das säulenchromatographisch an Kieselgel aufgearbeitet wird.

3.2.10.2 Präparative Ergebnisse



	t	R	R ¹	H3 [ppm]	CO [ppm]	IR (ν _{CO}) [CM ⁻¹]	Ausbeute
68	2 h	Me	Naphthyl	7.25	185.2, 184.4	1669, 1646	56 %
91	9 h	(-)-Menthyl	2- <i>n</i> -Butyl-6-methylphenyl	6.88	184.8, 184.1	1659, 1630	98 %
92	9 h	(-)-Myrtanyl	6- <i>n</i> -Butyl-2-methoxyphenyl	n.b.	184.6, 184.2	1665, 1630	95 %

Tabelle 21 : Darstellung und ausgewählte spektroskopische Daten der Chinone **68** und **91-92**.

Es entstehen bei den Umsetzungen eine Vielzahl an Nebenprodukten, die sich aufgrund ihrer Bildung in nur sehr geringen Mengen einer eindeutigen Charakterisierung entzogen haben.

Eine Erklärung für ihr Auftreten kann die in der Literatur beschriebene radikalisch verlaufende Oligomerisierung sein.²²⁵ Diese kann im Fall von der Synthese von **68** zu der geringen Ausbeute führen. Die bei der Oligomerisierung reaktive Position am C3 ist im Fall von **91** und **92** hingegen für eine solche Reaktion offensichtlich zu stark abgeschirmt.

3.2.10.3 Spektroskopie

Zur Hervorhebung der Banden der Chinoncarbonylschwingung werden die IR-Spektren von **68**, **91** und **92** mittels eines Kaliumbromid-Preßlings aufgenommen. Die Banden der Valenzschwingungen von Chinonen findet man im allgemeinen im Bereich um 1600 cm^{-1} für die C=C-Schwingung und bei 1640 bis 1670 cm^{-1} für die C=O-Schwingung.²²⁶

In den IR-Spektren sind die CO-Valenzschwingungen der Chinone bei den angegebenen Werten (Tab.: 21) gut zu erkennen. Die zwei unterschiedliche Banden der CO-Valenzschwingung sind durch eine unterschiedlich chemische Umgebung zu erklären.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen, die in deuteriertem Chloroform durchgeführt werden, weisen alle erwarteten Signale auf. Lediglich im Fall von **92** war es nicht möglich, ein ^1H -NMR-Spektrum zu erhalten.

Im Massenspektrum detektiert man jeweils den Molekülionenpeak des Chinons. Darüber hinaus wird die Zusammensetzung der Verbindungen mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie (HR-MS) verifizieren.

²²⁵ H. Brockmann, H. Laatsch, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 2058.

²²⁶ M.Hesse, H. Meier, B. Zeeh, in „*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*“, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**, 50.

3.2.11 Spektroskopische Untersuchung von 2-[1-2-Methoxynaphthyl]-1,4-naphthochinon **93**

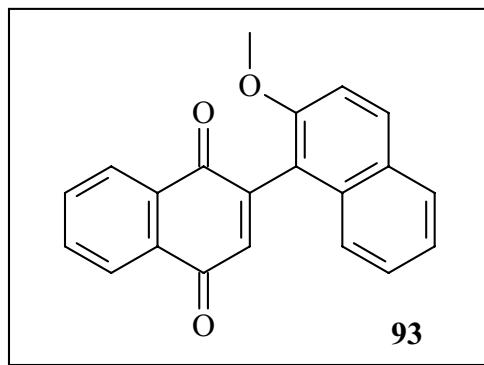


Abb. 20 : 2-[1-2-Methoxynaphthyl]-1,4-naphthochinon **93**.

Es soll die Bestimmung der Atropisomerisierungsbarriere der Verbindung **93** durchgeführt werden, deren Synthese bereits im Verlauf meiner Diplomarbeit erfolgte.

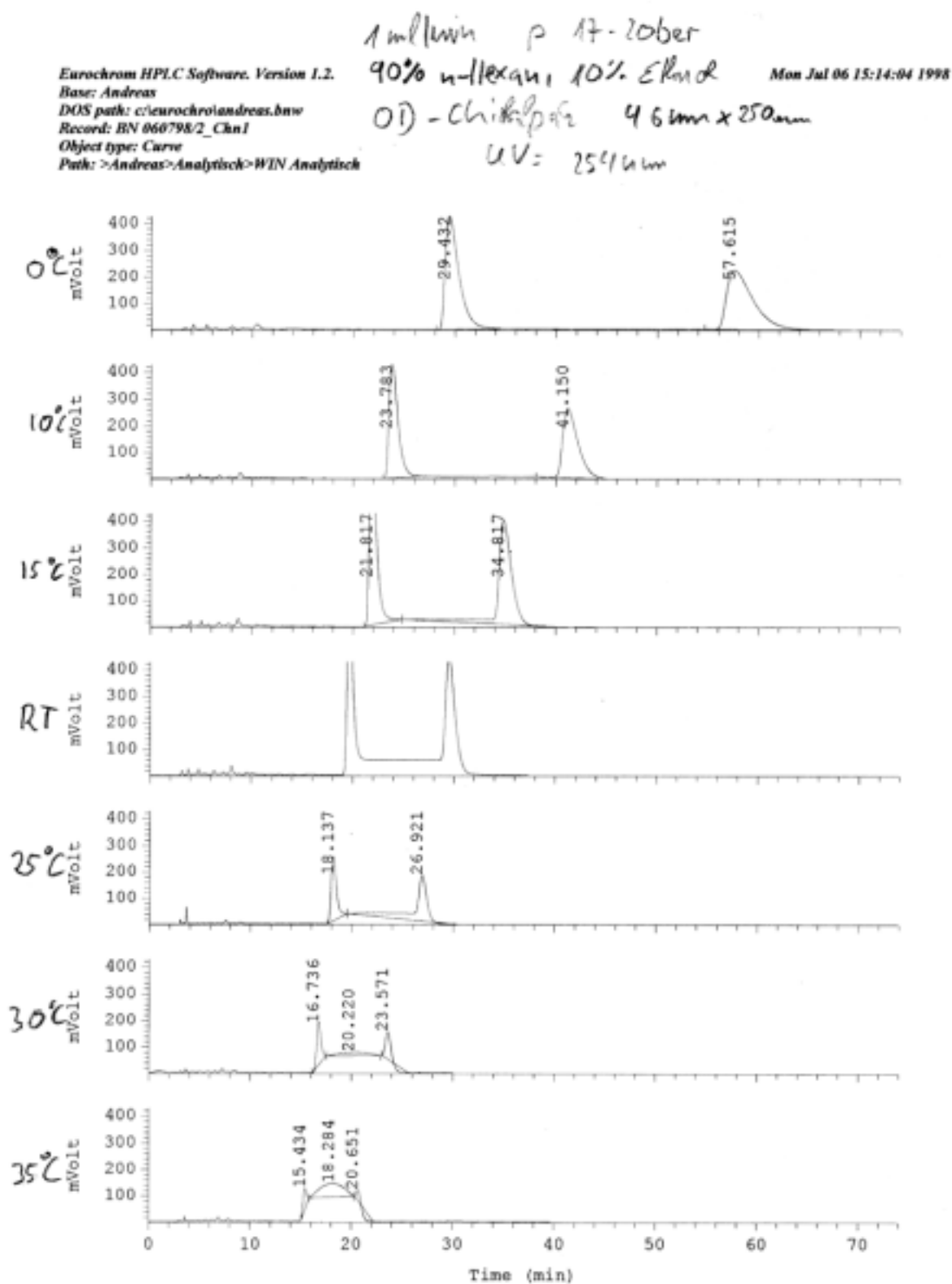
Eine Möglichkeit, ist das racemisch erhaltene Chinon **93** in die Enantiomere zu trennen und dann die Racemisierungszeit zu bestimmen.

Die klassische Methode der Trennung der Antipoden chiraler Carbonylverbindungen ist die Hydrazonebildung mit optisch aktiven Hydrazinen, wodurch die Enantiomere in Diastereomere überführt werden, die sich aufgrund ihrer unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften durch gängige Methoden trennen lassen.²²⁷

Eine Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse mit Hilfe enantiomerenreiner Shift-Reagenzien kann hier keine Anwendung finden, da es nicht eindeutig ist, an welches bzw. an wie viele Sauerstoffatome des Chinons das Metall koordiniert. Dies kann eine Vielzahl an Diastereomeren liefern, welche allerdings keinen Rückschluß auf die Enantioselektivität der Benzanellierung zuläßt.

Aufschluß bringt jedoch die analytische HPLC-Untersuchung mit einer chiralen stationären Phase. Bei der durchgeführten Untersuchung wird die Temperatur in einem Bereich von 0 °C bis 30 °C mit 5 °C-Intervallen variiert. Man betrachtet eine Aufspaltung des Peaks und eine vollständige Trennung bei 10 °C. Man betrachtet hier einen dynamischen Effekt der Rotation um die Einfachbindung und die Aufspaltung in die zwei enantiomeren Atropisomere (Abb.: 21).

²²⁷ Y. Izumi, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 956; Jacques, Collet, Willen, *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, Wiley, New York, **1981**.



Page 1

Abbildung 21 : HPLC-Untersuchung von 93.

Durch eine Näherung, die auf der *Eyring*-Gleichung beruht, lässt sich mit Hilfe der Koaleszenztemperatur die Atropisomerisierungsbarriere von **93** bestimmen :

$$\Delta G^\ddagger = 19.1 \times T_C \times (10.32 + \lg T_C / k_r) [\text{Jmol}^{-1}]$$

Wobei k_r die Austauschfrequenz der Rotation ist. Die daraus resultierende Atropisomerisierungsbarriere beläuft sich auf etwa 69 kJ/ mol.²²⁸

3.2.11.1 Röntgenstrukturanalyse von **93**

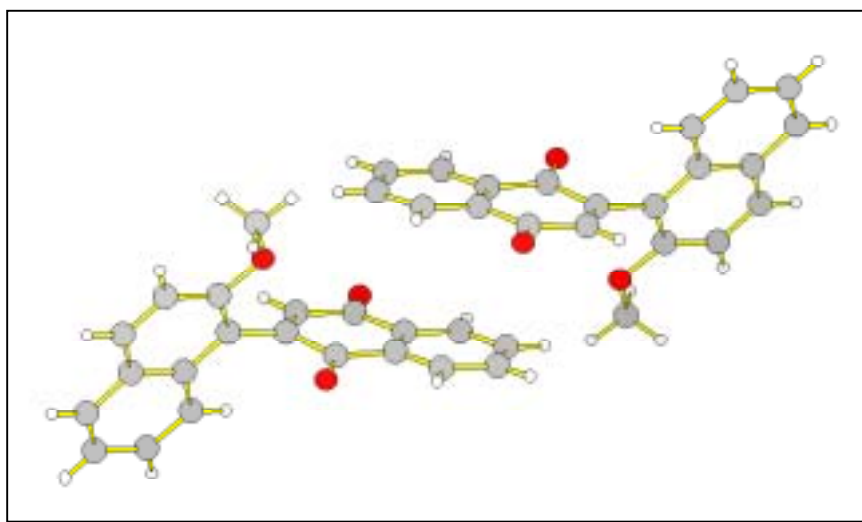


Abbildung 22 : Molekülstruktur von Chinon **93** im Kristall.

Die Kristallisation des Chinons **93** gelingt aus einer nahezu gesättigten Lösung in Dichlormethan, die mit *n*-Hexan überschichtet wird. Man erhält nach einigen Tagen rote, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. **93** kristallisiert in triclinen Kristallen der Raumgruppe P-1 (Nr. 2) aus. Abbildung 22 zeigt die Molekülstruktur im Kristall. Die Elementarzelle beinhaltet wie bei **67** zwei spiegelbildlich zueinander stehender Moleküle. In der Röntgenstruktur von **93** lässt sich der Abstand der naphthochinoiden Ebenen des Enantiomerenpaar auf 3.3-3.5 Å bestimmen, der für charge-transfer-Wechselwirkungen typisch ist. Der Winkel θ zwischen den beiden Arylhälften kann durch den Torsionswinkel C8', C1', C1, C2 abgebildet werden und beträgt 69.64 °.

²²⁸ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeth, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., **1991**, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, S. 96; E. Breitmaier, *Vom NMR-Spektrum zur Strukturformel organischer Verbindungen*, 2. Aufl., **1992**, B.G. Teubner Stuttgart, S. 60.

Kapitel 4 Chinone in der Katalyse

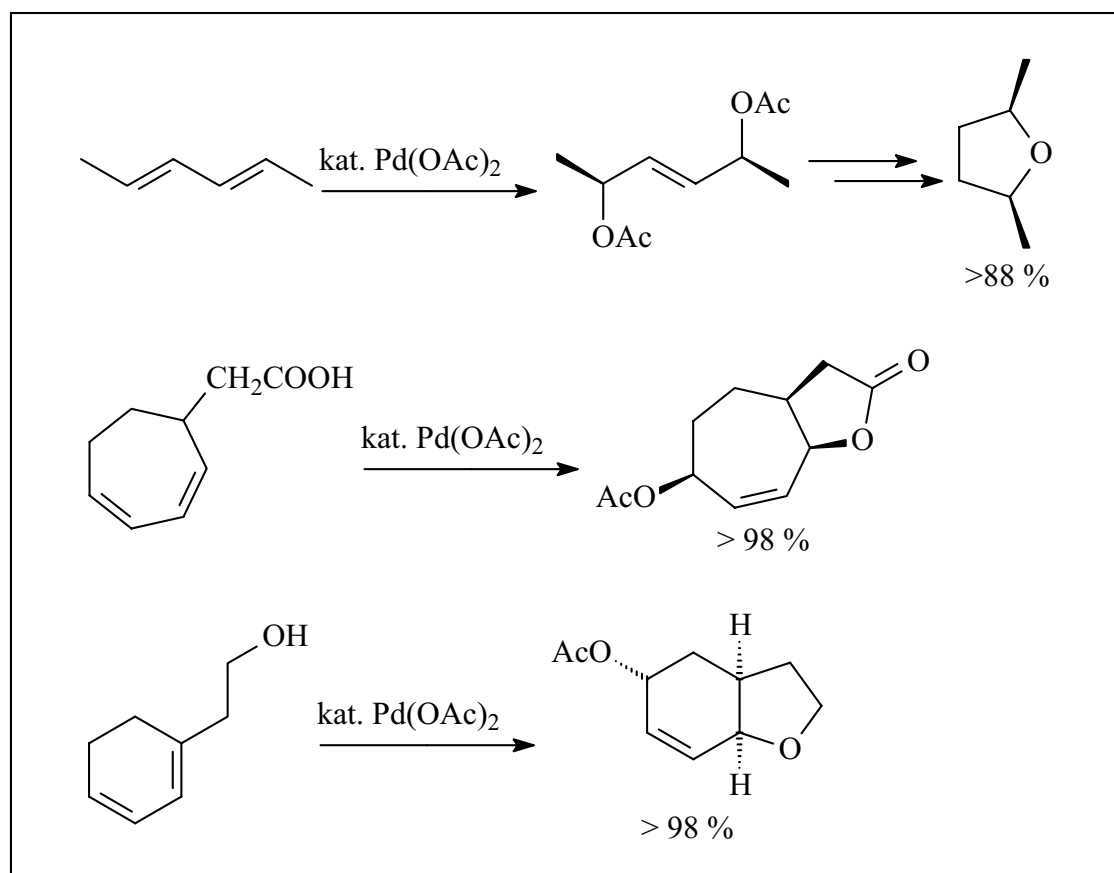
Chinone haben eine bedeutende Rolle als Liganden und Elektronentransfermediatoren in der metallorganischen Katalyse eingenommen. In diesem Kapitel sollen exemplarisch die Palladium(II)-katalysierte Oxidation von Olefinen und 1,3-Dienen, die Platin(0)-katalysierte Hydrosilylierung von Olefinen und Alkinen und die Nickel(II)-katalysierte Polymerisation von Olefinen vorgestellt werden.

4.1 Pd-katalysierte Oxidationen

4.1.1 Vorbemerkungen

Im Rahmen der Erstellung dieser Arbeit wurde eines der dargestellten Chinone exemplarisch in einer katalytischen Reaktion eingesetzt. Die Palladium-katalysierte Oxidation von Cyclohexen sowie die von 1,3-Cyclohexadien ist vom großem Interesse. Die Oxidation dieser Substrate oder strukturverwandter Olefine und Diene ermöglichen den Zugang zu einer Vielzahl an organischen Verbindungen.²²⁹ Eine Auswahl an möglichen Umsetzungen ist in Schema 58 dargestellt.

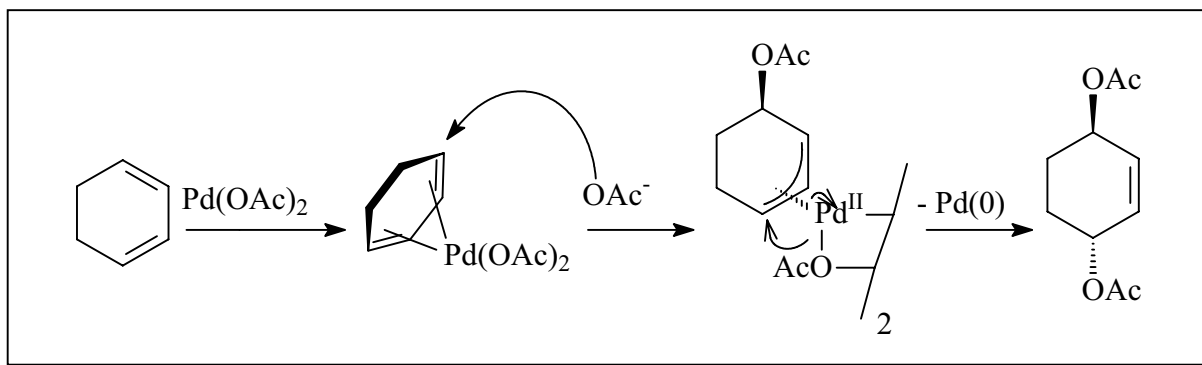
²²⁹ J.-E. Bäckvall, *Pure & Appl. Chem.* **1992**, 64, 429.



Schema 58 : Pd-katalysierte Oxidationen von 1,3-Dienen

4.1.2 Pd-vermittelte Oxidationen von 1,3-Cyclohexadien

Als Produkt der Pd-induzierten Oxidation von 1,3-Cyclohexadien erhält man in einer 1,4-Oxidation das 1,4-Diacetoxycyclohex-2-en. Dabei koordiniert Pd(OAc)_2 zunächst an das Dien, wodurch dieses für den Angriff eines Nukleophils aktiviert wird. Die räumliche Abschirmung durch das Pd-Fragment bewirkt, daß der anschließende Angriff eines Acetat-Ions von der des Ringsystems, die nicht vom Palladium abgeschirmt ist erfolgt. Er findet an der 1-Position unter Ausbildung eines dimeren π -Allylpalladium-Komplexes statt. Durch den intramolekularen nukleophilen Angriff eines Acetat-Liganden aus der Sphäre des Palladiums an der 4-Position des Rings und anschließender reduktiver Eliminierung des Palladiums kommt es zur Bildung des 1,4-Diacetoxycyclohex-2-ens (Schema 59).



Schema 59 : Mechanismus der Pd-vermittelte Oxidation von 1,3-Cyclohexadien

4.1.3 Stereoselektive Palladium-katalysierte Oxidation

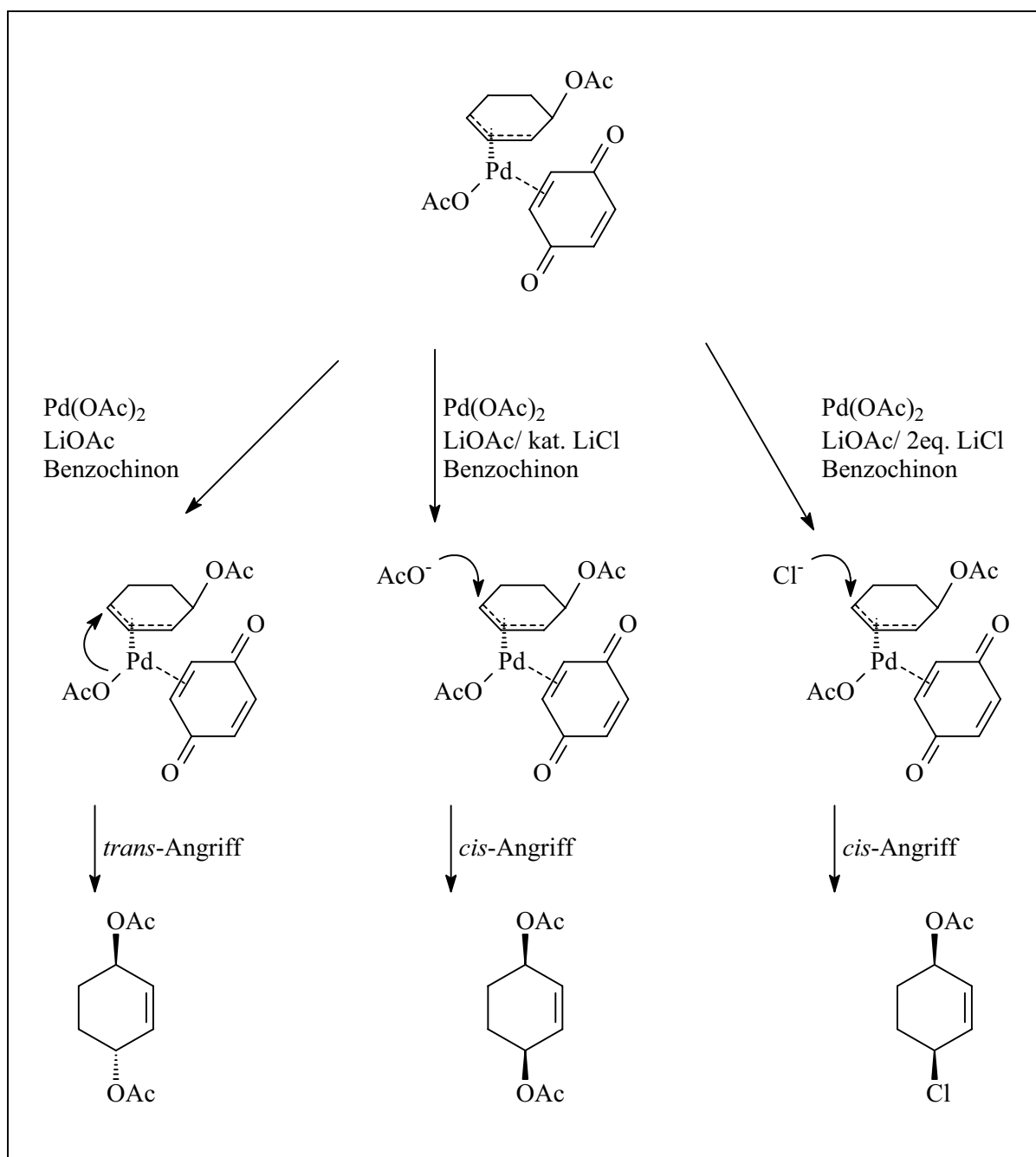
In Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen kann selektiv das *cis*- oder das *trans*-Isomer erhalten werden.²³⁰ So kann man die *cis*/*trans*-Selektivität der Reaktion über die Zugabe von Chlorid-Ionen beeinflussen, was auf einen Wechsel des Mechanismus zurückzuführen ist.²³¹

Bei Abwesenheit von Chlorid-Ionen kommt es zu dem oben beschriebenen intramolekularen nukleophilen Angriff eines Acetoxy-Liganden an das π -Allyl-System, der *trans* zu der Stellung der zuerst eingeführten Acetoxygruppe erfolgt. In Anwesenheit von Chlorid-Ionen wird das Acetat im π -Allylkomplex durch das Chlorid verdrängt. Der Chloro-Ligand ist jedoch derart fest an das Palladium gebunden, daß er keine intramolekulare Addition am π -gebundenen Allyl-Liganden eingeht. Gleichzeitig wird durch das Palladium-Fragment die Unterseite des Komplexes blockiert, so daß ein intermolekularer Angriff eines Acetat-Moleküls ebenfalls von der nicht abgeschirmten Seite und somit *cis*-ständig zur Acetoxygruppe erfolgt. Arbeitet man mit einem Überschuß an Chlorid-Ionen verläuft der Mechanismus analog, nur kann dann freies Chlorid in Konkurrenz zum Acetat treten und ebenfalls als Nucleophil den π -Allylkomplex *cis* zur Acetoxygruppe angreifen. Wählt man die Chlorid-Ionen-Konzentration genügend groß, wird diese Reaktion zur Hauptreaktion, und man erhält selektiv das chloresubstituierte Acetoxycyclohexenderivat.²³² Schema 60 zeigt die stereoselektive Oxidation von 1,3-Cyclohexadien. Bemerkenswert ist, daß bei allen beschriebenen Reaktionen ausschließlich das 1,4-substituierte Cyclohexen erhalten wird. Die ebenfalls denkbare 1,2-Disubstitution in 2-Stellung wird nicht beobachtet.

²³⁰ J.-E. Bäckvall, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 335.

²³¹ J.-E. Bäckvall, S.E. Bystrom, R.E. Nordberg, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4619.

²³² J.-E. Bäckvall, K.L. Granberg, R.B. Hopkins, *Acta Chem. Scand.* **1990**, 44, 492.

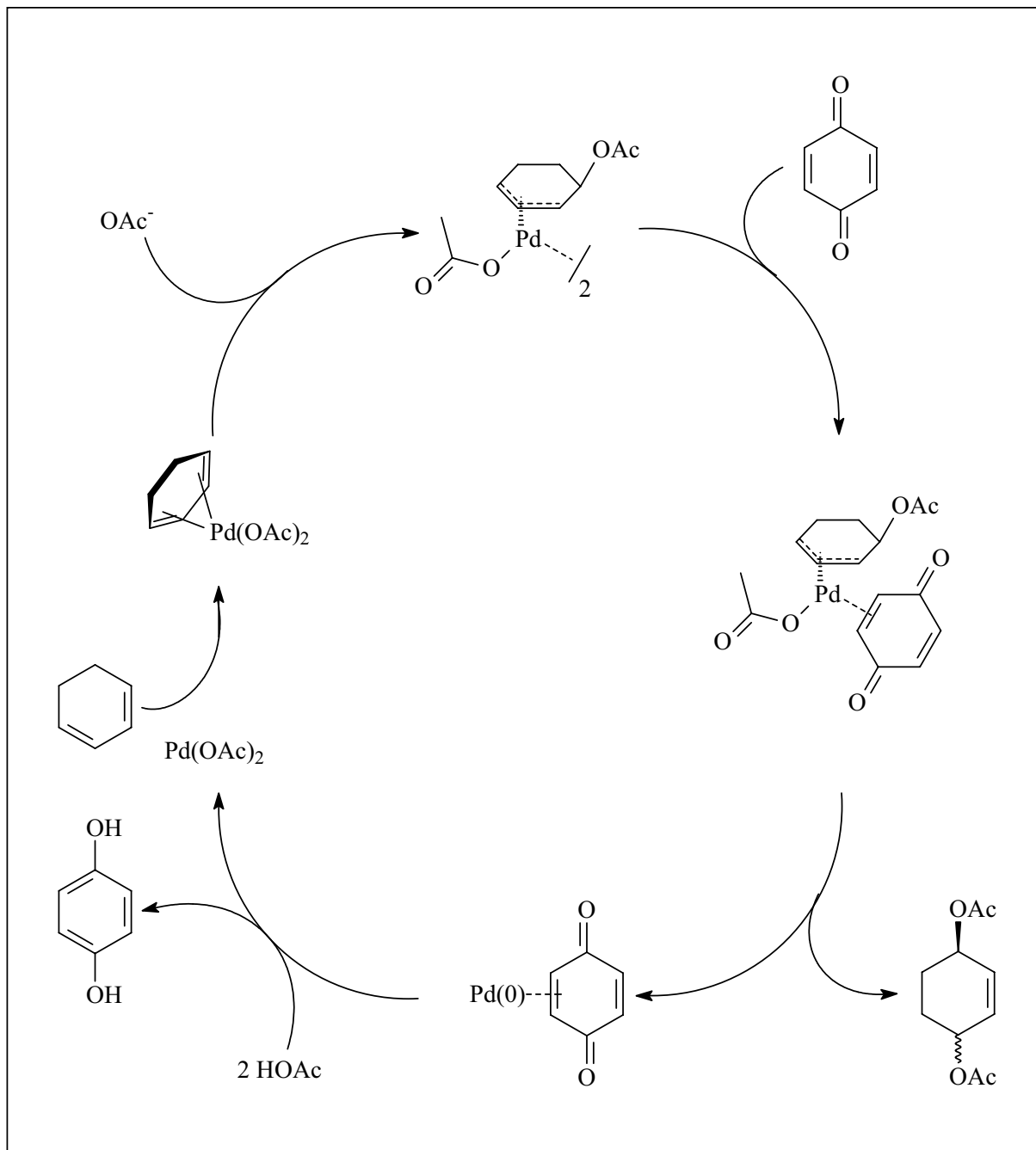


Schema 60 : Stereoselektive Oxidation von 1,3-Cyclohexadien

4.1.4 Regeneration der Pd(II)-Spezies

Der oben beschriebene Mechanismus bedarf stöchiometrischer Mengen an Palladium (II), da dieses im Verlauf der Reaktion zu Pd(0) reduziert wird und so nicht mehr für die Reaktion zu Verfügung steht. Das durch die Eliminierung gebildete Pd(0) muß also wieder zu Pd(II) reoxidiert werden, wenn mit katalytischen Mengen an Palladiumsalz gearbeitet werden soll, was aus ökonomischer Sicht natürlich anzustreben ist. Deshalb wurden schon früh Verfahren entwickelt, die eine Regeneration der Palladium(II)-Spezies ermöglichen. Neben der

Reoxidation mit CuCl_2/O_2 als Oxidant, analog dem Wackerverfahren,²³³ haben sich Chinone, im besonderen das Benzochinon, als preiswerte und effektive Oxidationsmittel durchgesetzt. Dem Chinon kommt dabei eine doppelte Bedeutung sowohl als Oxidationsmittel als auch als Ligand zu.



Schema 61 : $\text{Pd}(\text{II})$ -katalysierte Oxidation von 1,3-Cyclohexadien mit Reoxidation des $\text{Pd}(\text{II})$ durch Benzochinon

So wird in Gegenwart von Chinonen der dimere π -Allylkomplex erst gar nicht gebildet beziehungsweise aufgebrochen, und die Koordinationsstelle, die von der zweiten

²³³ J. Smid, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, A. Sabble, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 93; J.-E. Bäckvall, B. Altenmark, S.O. Ljunggren, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2411.

Metalleinheit eingenommen wurde, wird von dem Chinon besetzt, so daß nun monomere π -Allylkomplexe vorliegen. Das durch die reduktive Eliminierung gebildete Palladium(0) bleibt an das Chinon gebunden und wird *in situ* unter Bildung des Hydrochinons zu Palladium(II) oxidiert. Auf diese Weise erhält man ein System, in dem man mit katalytischen Mengen an Pd(II)-Salzen und äquimolaren Mengen an Chinon arbeitet. In Schema 61 sind die einzelnen Schritte des Katalysezyklus skizziert. Die zuvor beschriebene Steuerung der *cis/trans*-Selektivität der Reaktion gilt auch für die katalytische Variante.

Die genauen Bindungsverhältnisse zwischen Chinon und Palladium sind unbekannt. Jedoch verhindert das Chinon durch die sehr schnelle Reoxidation das Abscheiden von Palladium(0) aus dem Reaktionsgemisch, was mit der Vorstellung im Einklang steht, daß das Chinon schon vor der reduktiven Eliminierung des Palladiums als Komplexligand an das Metall gebunden ist.

4.1.5 Das „Triple“-katalytische System

In der letzten Zeit wurden Verfahren entwickelt, bei denen das Chinon ebenfalls nur noch in katalytischen Mengen eingesetzt werden muß. In diesen Systemen wird das entstehende Hydrochinon durch ein preiswertes Metalloxid wieder zum Chinon oxidiert und so wieder in dem Katalysezyklus zur Verfügung gestellt. Das Metalloxid bietet zudem den Vorteil, daß es nicht nur billig, sondern sich, bedingt durch seine Wasserlöslichkeit, leicht im Rahmen der Aufarbeitung von den organischen Reaktionsprodukten abtrennen läßt. Als erstes Metalloxid wurde Braunstein MnO_2 für die Reoxidation des Hydrochinons in der Palladium-katalysierten 1,4-Oxidation von konjugierten Dienen eingesetzt.²³⁴ Das MnO_2 oxidiert dabei ausschließlich das Hydrochinon und nicht direkt das Palladium(0). Ohne katalytische Mengen an Chinon wird nur ein sehr geringer Umsatz beobachtet, das Chinon dient also als Elektronentransfermediator. Diesen Sachverhalt könnte wieder die obig angestellte Betrachtung des Chinons als Ligand und Reoxidant erklären. Das bereits vor der reduktiven Eliminierung als Ligand an das Palladium komplexierte Chinon kann direkt die Pd(II)-Spezies generieren, was eine Abscheidung des Metalls verhindert und die Effizienz der Katalyse erhöht.

Überraschenderweise spielt das Redoxpotential des Chinons bei diesem Prozeß nur eine untergeordnete Rolle. Untersuchungen, bei denen Benzochinon durch Chloranil ersetzt wurde, führten zu keiner Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit oder der Stereoselektivität.

²³⁴ A. Heumann, B. Akermark, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 443; B. Akermark, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 971.

Aus ökologischer und ökonomischer Sicht ist molekularer Sauerstoff das interessanteste Oxidationsmittel. Er ist leicht zugänglich, umweltverträglich und würde die Verwendung eines Schwermetall wie Mangan erübrigen. Die direkte Oxidation des Hydrochinons durch Sauerstoff ist jedoch ein sehr langsamer Prozeß, der aus diesem Grund für eine effiziente Katalyse ungeeignet ist.

Jedoch durch den Einsatz von Metallclustern oder Metall-Komplexen, die den Sauerstoff aktivieren, gelingt die aerobe Reaktionsführung. So kann die Pd(0)-Spezies durch einen Palladiumcluster in DMSO direkt reoxidiert werden.²³⁵ Auch gelingt die Aktivierung des Sauerstoffs zur Oxidation des entstehenden Hydrochinons durch Eisen-Phthalocyanin, einem dem Porphyrin strukturverwandten Makrozyklus,²³⁶ sowie durch Kobalt-Salophen an Zeolithe.²³⁷ Problematisch an diesen Systemen ist der hohe Preis, die komplizierte Darstellung der Liganden, die geringe Stabilität der Komplexe bzw. Cluster sowie die sich als schwierig erweisende Abtrennung von den Reaktionsprodukten.

Als Aktivatoren für Sauerstoff, die tolerant gegenüber einer großen Anzahl an Reaktionen sowie sich als geeignet für „large-scale“-Ansätze sind, haben sich die Heteropolysäuren erwiesen.²³⁸ Die Heteropolysäure $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40} \cdot 34 \text{H}_2\text{O}$ ²³⁹ fand ihren Einsatz in der aeroben Oxidation von cyclischen Olefinen²⁴⁰ und in der 1,4-Oxidation von Cyclohexadien. Das Prinzip dieser „Triple“-Katalyse ist in Schema 62 skizziert. Auch hier erfolgt eine direkte Oxidation des Palladiums in Konkurrenz zu der Chinon-vermittelten Oxidation, aber aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit ist zu vernachlässigen. Auch hier kann, bedingt durch ihre Wasserlöslichkeit, die Heteropolysäure, wie zuvor das MnO_2 einfach von den organischen Reaktionsprodukten abgetrennt werden. Die so entwickelte „Triple“-Katalyse stellt durch ihre einfache Handhabung und Flexibilität ein nahezu ideales System für die Palladium-katalysierte Oxidation von konjugierten Dienen dar. Wie bei bestimmten Unterpunkten bereits erwähnt, gelten die obig angeführten Überlegungen und Mechanismen auch für die Oxidation von Cyclohexadien-Derivaten.

²³⁵ M. Rönn, J.-E. Bäckvall, P.G. Anderson, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7749.

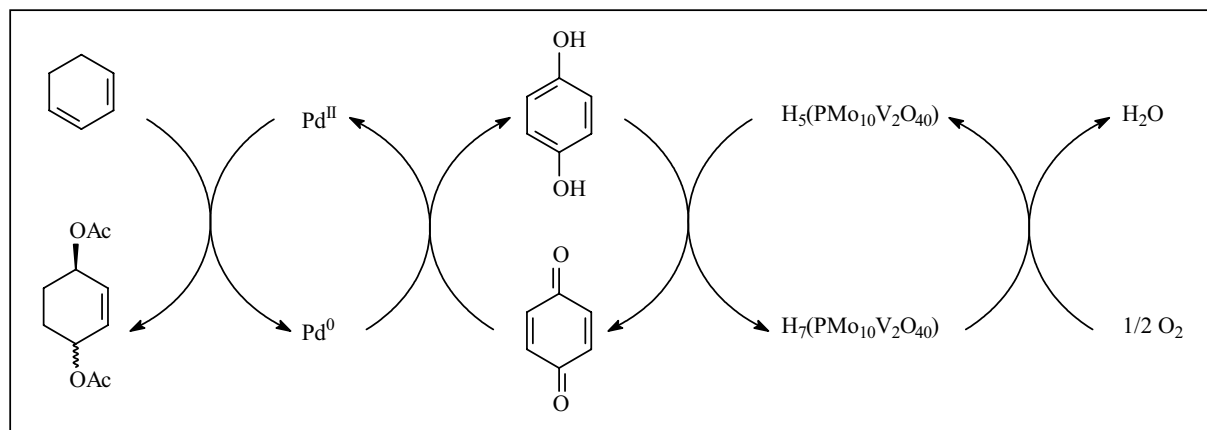
²³⁶ J.-E. Bäckvall, R.B. Hopkins, H. Grennberg, M. Mader, A.K. Awasthi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5160; H. Grennberg, J.-E. Bäckvall, *Acta Chem. Scand.* **1993**, 47, 506.

²³⁷ J. Wöltinger, J.-E. Bäckvall, *1999 Manuscript in preparation.*

²³⁸ Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, *Zeolithe, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions*, VCH, New York, **1992**; M.T. Pope, A. Muller, *Polyoxometalates: From Platonic Solids to anti-Retroviral Activity*, Kluwer: Dodrecht, The Netherlands, **1994**.

²³⁹ G.A. Tsigdinos, J. Hallada, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 437.

²⁴⁰ T. Yokota, S. Fujibayashi, Y. Nishiyama, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Mol. Catal.* **1996**, 114, 113; H. Gennberg, K. Bergstad, J.-E. Bäckvall, *J. Mol. Catal.* **1996**, 113, 355.



Schema 62 : „Triple“-Katalyse in der Palladium-katalysierten Oxidation von 1,3-Cyclohexadien

4.1.6 Enantioselektive Induktion der Palladium-katalysierten Oxidation von Olefinen und 1,3-Dienen

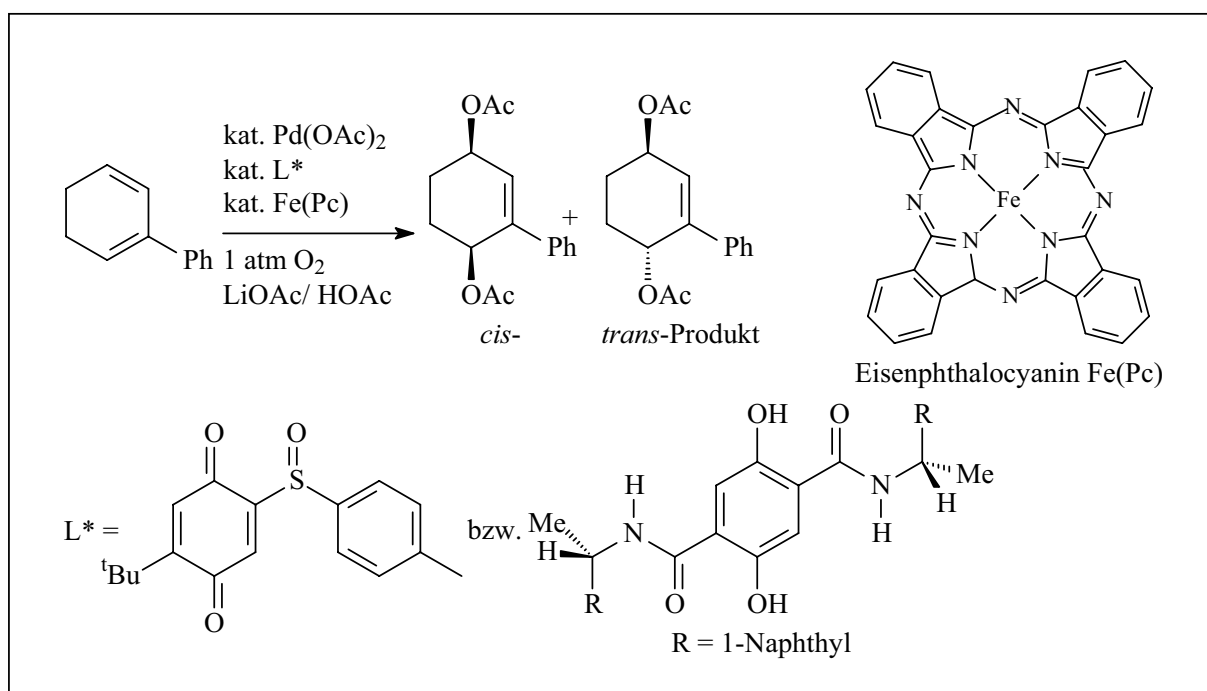
Der Wert der beschriebenen Reaktion besteht unter anderem darin, daß bei der katalytischen Oxidation von Olefinen oder Dienen zwei Chiralitätszentren aufgebaut werden. Wie bereits beschrieben, geschieht dies unter stereoselektiver Kontrolle. Entsprechend groß ist das Interesse an einer stereoselektiven Variante der Reaktion zur Darstellung enantiomerenreiner Acetate bzw. Diacetate. Ein vielversprechender Ansatz ist die Einführung chiraler Liganden, wobei der Ligand den Katalysezyklus selbst nicht beeinträchtigen darf. Optisch aktive Chinone entsprechen dieser Anforderung und wurden bereits in der katalytischen Oxidation von 2-Phenyl-1,3-cyclohexadien eingesetzt.²⁴¹ Die chirale Modifikation der Chinone wurde durch enantiomerenreine Sulfoxid- bzw. Säureamidsubstituenten erhalten. Als Aktivator für die aerobe Oxidation des Hydrochinons bediente man sich des oben beschriebenen Eisen-Phthalocyanin-Komplexes (Fe(Pc)).

Der Verlauf der Synthese wird in Schema 63 skizziert.

Der Aufbau zweier neuer Stereozentren im Verlauf der Reaktion führt formal zur Bildung von vier möglichen Diastereomeren. Sie können unterteilt werden in ein *cis*- und ein *trans*-Enantiomerenpaar. Der entsprechende Katalysator sollte also zum einen eine hohe *cis/trans*-Selektivität besitzen und des weitern das erste chirale Zentrums hoch enantioselektiv bilden, da dieses die stereochemische Orientierung des zweiten Zentrums induziert. Nur wenn beide Anforderungen erfüllt sind, kann aus dem Substrat ein Enantiomer als Hauptprodukt erhalten werden.

²⁴¹ A. Thorarensen, A. Palmgren, K. Itami, J.-E. Bäckvall, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 8541.

Als Ergebnisse der von *Bäckvall et. al.* untersuchten enantioselektiven Oxidation erhielt man mit dem angegebenen Sulfoxidchinon (Schema 63) ein *trans/ cis*-Verhältnis von 93 : 7 bei einem Enantiomerenüberschuß von 19 %, für das *trans*-Produkt und einer Gesamtausbeute von 82 %. Das Säureamidchinon liefert bei einer Gesamtausbeute von 35 % ein *trans/ cis*-Verhältnis von 95 : 5 mit einem Enantiomerenüberschuß von 20 % bezogen auf das *trans*-Produkt. Die absolute Konfiguration der im Überschuß erhaltenen *trans*-Isomere verhält sich genau entgegengesetzt. Weitere Untersuchungen mit dem Sulfoxid-substituierten Chinon ergaben eine Steigerung der Enantioselektivität auf 40 % bezüglich des *trans*-Produktes bei Zusatz von Acetonitril zu dem Reaktionsgemisch. Die *trans/ cis*-Selektivität sinkt jedoch auf 3 : 2, und die Gesamtausbeute fällt auf nur noch 27 %. Für die als Nebenprodukte gebildeten *cis*-Produkte würde kein Enantiomerenüberschuß erwähnt. In Abb. 23 werden weitere chirale Liganden und ihre Selektivitäten aufgeführt.



Schema 63 : Enantioselektive Oxidation von 2-Phenyl-1,3-cyclohexadien.

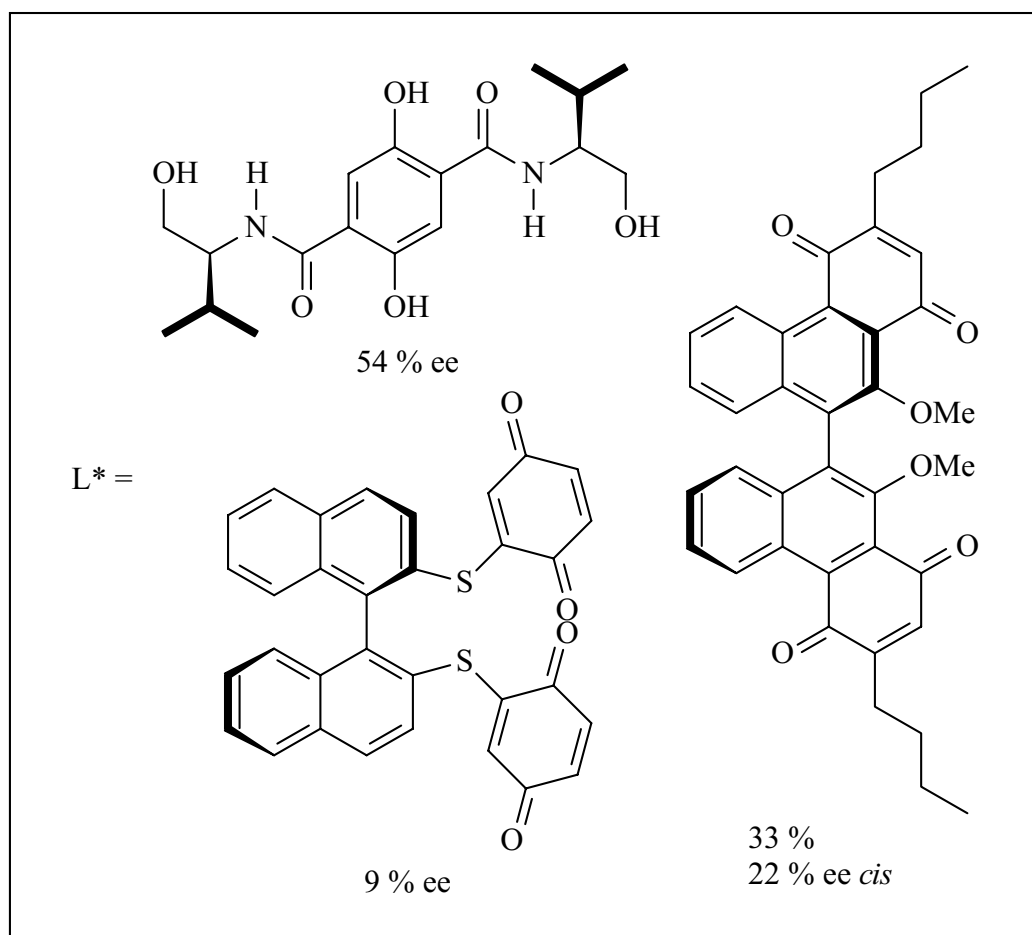


Abbildung 23 : Weitere optisch aktive Liganden mit Verwendung in der katalytischen Oxidation

4.1.7 Eigene Arbeiten

Die chirale Information der beschriebenen optisch aktiven Chinone befindet sich in einer für eine Induktion relativ weiten Entfernung zum Reaktionszentrum, was für eine hohe Enantioselektivität unvorteilhaft ist. Vor diesen Hintergrund entstand die Idee, axial chirale Naphthochinone in der Palladium-katalysierten Oxidationsreaktion einzusetzen. Diese besitzen ein reversibles Redoxsystem, welches nur eine Koordinationsstelle für das Metall bietet. Da für dieses eine Koordination an ein bissubstituiertes Chinon nicht möglich ist, kann das Palladium nur an der einzig monosubstituiert verbleibenden Position koordinieren, die den Arylliganden und damit die chirale Information trägt. Man hätte auf diese Weise die chirale Information direkt an das Metall und damit in das katalytische Zentrum gebracht. In Abb. 24 sind die Möglichkeiten der Koordination für das Metall veranschaulicht. Das Palladium kann nur von der Seite an das Chinon koordinieren, an der das Proton sitzt. Hier ergeben sich zwei weitere Möglichkeiten. Zum einem kann das Palladium auf der der

Naphthylgruppe zugewandten Seite oder aber auf der der Methoxygruppe zugewandten Seite koordinieren. Die energetischen Unterschiede der Adduktkomplexe sollten so groß sein, daß man im daraus zu generierenden Katalysator, durch die Koordination an das Substrat einen merklichen Energieunterschied zwischen den beiden möglichen Übergangskomplexen im Katalyseschritt erhält und auf diese Weise eine hohe Diastereoselektivität induziert. Hier soll nun zuerst geklärt werden, ob diese Klasse der Chinone in der Katalyse aktiv ist und ob eventuell so eine enantioselektive Induktion möglich ist.

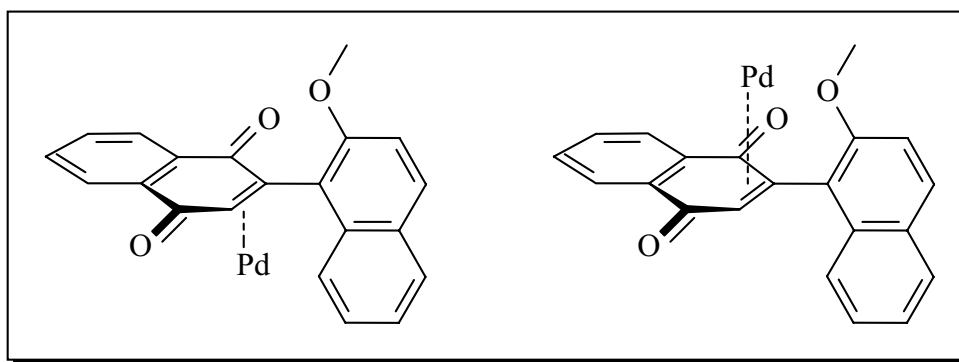


Abbildung 24 : Koordinationsmöglichkeiten von Palladium an Chinon **93**.

4.1.8 „Triple“-katalytische Oxidation mit Naphthochinon als Mediator

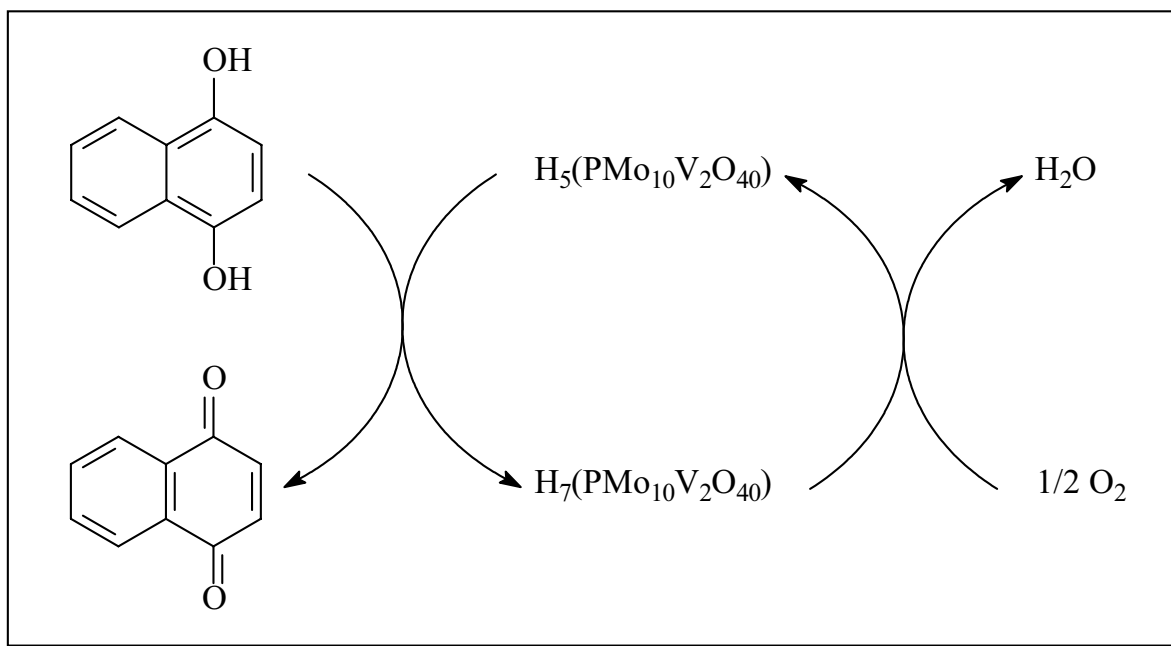
4.1.8.1 Vorbemerkungen

Bevor die Eignung des Chinons **93** in der „Triple“-Katalyse überprüft wird, muß die Reaktion an einem Referenzsystem durchgeführt werden. Hierfür eignet sich das literaturbekannte Katalysatorsystem mit Naphthochinon. Diese Vorgehensweise ist nicht nur sinnvoll, sondern auch dringend erforderlich, um das System und seine Eigenheiten kennen zulernen und spektroskopische Daten der Reaktionsprodukte zu erhalten. In der Literatur von *J.-E. Bäckvall* finden sich mehrere Versuchsvorschriften für das „Triple“-Katalysatorsystem, die sich vor allem in der Wahl des Lösungsmittels unterscheiden. In der Regel wird die Reaktion entweder in reiner Essigsäure oder in einem Zweiphasensystem, bestehend aus Essigsäure und *n*-Pentan, durchgeführt. Da keines der beiden Systeme in der Literatur favorisiert bzw. als weniger praktikabel angesehen wird, werden die Versuche in dem Zweiphasensystem

durchgeführt.²⁴² Dieses besitzt den Vorteil, daß die relativ unpolaren Naphthochinone bereitwillig in Lösung gehen.

Vor der Durchführung der katalytischen Reaktion muß zunächst die dargestellte Heteropolysäure $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40} \times 34 \text{ H}_2\text{O}$ (HMPA) auf ihre Aktivität überprüft werden. Dieses geschieht in einer Testreaktion (Schema 64). 1.5 mmol Naphthohydrochinon werden unter Luftzutritt mit 0.03 mmol der Heteropolysäure HMPA in einem Zweiphasensystem aus 2.5 ml Essigsäure und 5 ml *n*-Pentan gerührt.

Die oxidierte Form der Heteropolysäure besitzt eine braune Farbe, während die reduzierte Form blau-grün ist. Zu Beginn der Reaktion wird die Heteropolysäure durch das Naphthohydrochinon reduziert, wodurch sich das Reaktionsgemisch blau-grün färbt. Nach vier Stunden ist die gesamte Menge an Naphthohydrochinon durch die Heteropolysäure, die ihrerseits durch den Luftsauerstoff regeneriert wird, oxidiert, und die Lösung färbt sich durch die oxidierte Form der HMPA braun. Die Aktivität der HMPA kann damit nachgewiesen werden.²⁴³

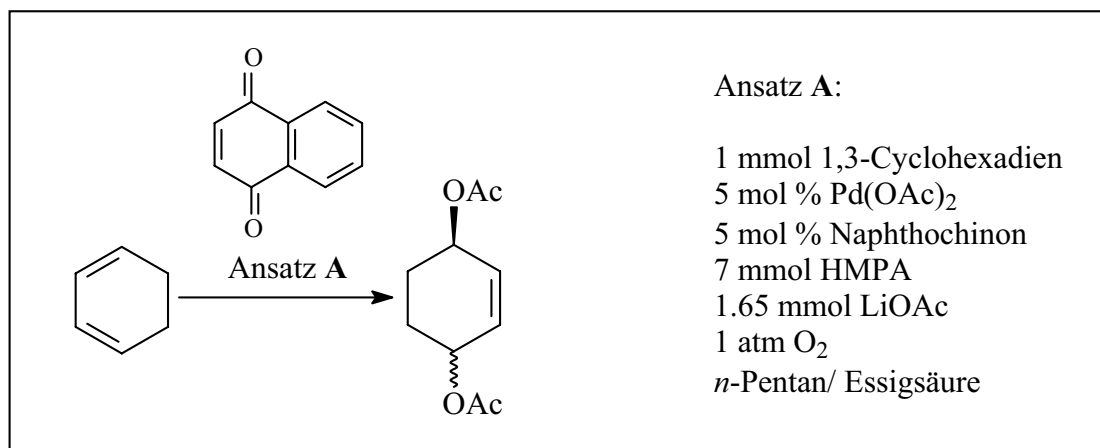


Schema 64 : Testreaktion der Heteropolysäure mit Naphthohydrochinon auf ihre katalytische Aktivität.

²⁴² P. Tomuschat, Dissertation, Bonn, 1999.

²⁴³ K. Bergstad, H. Grennberg, J.-E. Bäckvall, *Organometallics* 1998, 17, 45.

4.1.8.2 Präparative Ergebnisse



Schema 65 : „Triple“-katalytische Oxidation mit Naphthochinon als Mediator

Die Reaktion wird in einem Zweiphasensystem aus 2.5 ml Essigsäure und 5 ml *n*-Pentan durchgeführt. Als Substrat für die Oxidation wird das 1,3-Cyclohexadien verwendet. Das Palladiumacetat wie auch das Naphthochinon wird analog der Literatur mit 5 mol % Palladium und die Heteropolysäure HMPA in einem siebenfachen Überschuß eingesetzt. Die Ansatzgröße bezogen auf das Substrat beläuft sich auf 1 mmol. Zunächst werden alle festen Komponenten gelöst und unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wird das 1,3-Cyclohexadien zugegeben, wobei sich die Lösung von braun nach blau-grün verfärbt. Nach 21 h Reaktionszeit unter heftigem Rühren, bei Raumtemperatur und unter Sauerstoffatmosphäre, arbeitet man auf und erhält die Diacetate als blaßgelbe Öle mit einer Gesamtausbeute von 86 % und einem Verhältnis von 82 : 18 zugunsten des *trans*-Produktes, was den Angaben der Literatur entspricht.

4.1.8.3 Spektroskopie

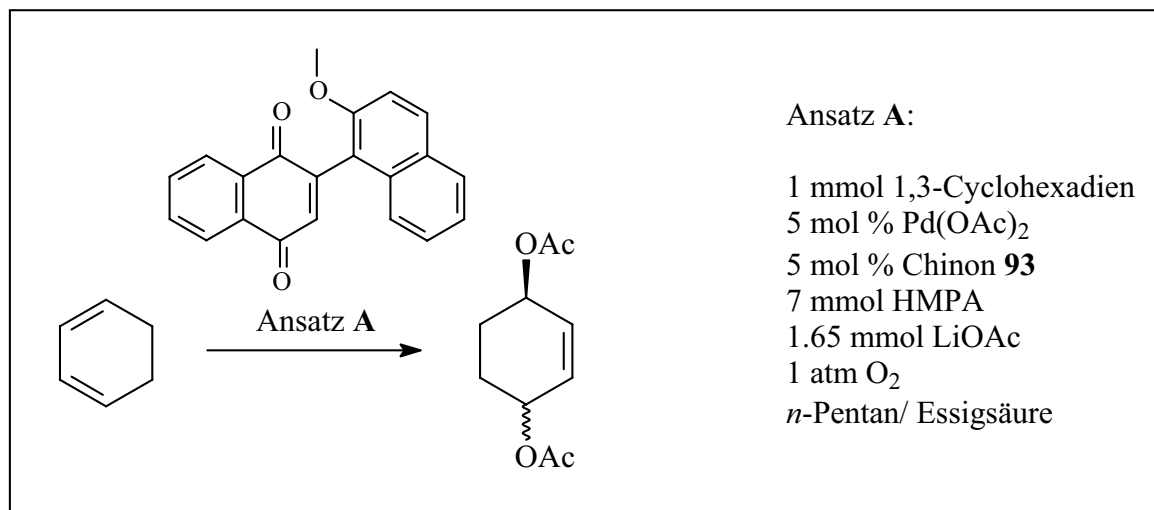
Das Verhältnis der beiden Diastereomere kann im ¹H-NMR-Spektrum am Verhältnis der Integrale abgelesen werden, wobei sich hierfür besonders die Protonen in der 1 und 4 Position eignen. Die erhaltenen Spektren stehen im Einklang mit den aus der Literatur bekannten Werten.

4.1.9 Chinon **93** in der Pd-katalysierten Oxidation

4.1.9.1 Vorbemerkungen

Die mit Naphthochinon als Mediator gewonnenen Erfahrungen werden auf das Chinon **93** übertragen. Da dieses nur in *racemischer* Form vorliegt, beschränken sich die hier angestellten Untersuchungen lediglich auf die generelle Eignung dieser Substratklasse als Elektronentransfermediatoren in der Pd-katalysierten Oxidation von konjugierten Dienen.

4.1.9.2 Präparative Ergebnisse



Schema 66 : Chinon **93** in der Pd-katalysierten Oxidation

Die Reaktion wird, um eine größtmögliche Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wie oben beschrieben in einem Zweiphasensystem mit gleicher Ansatzgröße durchgeführt. Analog dem Vergleichssystem verfärbt sich das Reaktionsgemisch nach Zugabe des 1,3-Cyclohexadiens blau-grün, und nach 21 h Reaktionszeit erhält man nach Aufarbeitung die Diacetate wiederum als blaßgelbe Öle, wobei die Gesamtausbeute sich auf 66 % beläuft, mit einem Isomerenverhältnis von 72 : 28 bezogen auf das *trans*-Produkt.

4.1.9.3 Diskussion

Wie erwartet, ist das Chinon **93** als Mediator in der Pd-katalysierten Oxidation aktiv. Die Ausbeute und die *trans*/ *cis*-Selektivität liegen im Bereich der literaturbekannten Systeme. Die durch die Oxidation erhaltenen *trans*-Diacetate sind im Gegensatz zu dem *cis*-Produkt

chiral und bilden ein Enantiomerenpaar (Abb. 25). Grundsätzlich sollte bei der katalytischen Oxidation mit einem axial chiralen Chinon durch die chirale Induktion eine bevorzugte Bildung eines Enantiomers möglich sein. Auch wenn man das Chinon als Racemat einsetzt, ist es möglich, ein Enantiomer im Überschuß zu erhalten, wenn es kinetisch begünstigt ist und somit schneller als das andere gebildet wird. Voraussetzung für die Bestimmung einer Induktion ist jedoch die selektive Identifikation der einzelnen Enantiomere. Ein mit einer chiralen Säule ausgestatteter Gaschromatograph wie auch die chirale HPLC waren nicht in der Lage, die Enantiomere zu trennen. Das mag zum einen an dem fehlenden Temperaturprogramm für den Gaschromatographen und zum anderen an der schwierigen Detektierbarkeit aufgrund der sehr geringen UV-Absorption der Diacetate liegen. Dies könnte der Grund für das Fehlen einer entsprechenden Untersuchung von *J.-E. Bäckvall* sein.

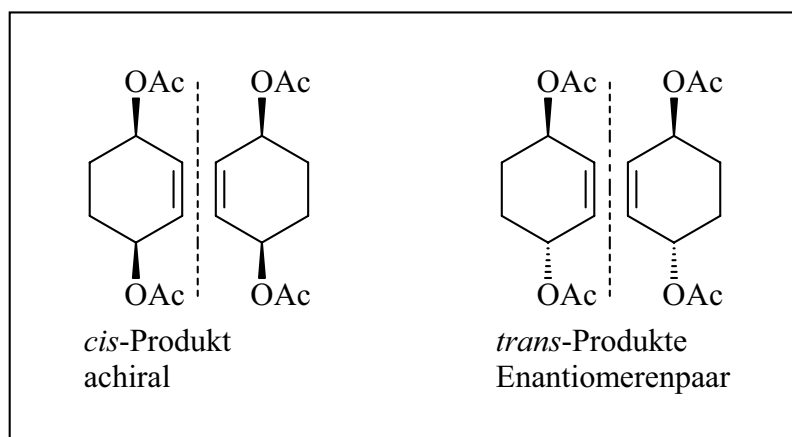


Abbildung 25 : 1,4-Diacetate aus der katalytischen Oxidation von 1,3-Cyclohexadien.

Für die enantioselektive Oxidation würde sich allerdings die katalytische Oxidation mit optisch aktiven Cyclohexenen eignen, da hier die Koordination des Chinons vor der ersten Übertragung einer Acetylgruppe aus der Sphäre des Palladiums erfolgt. Dies erscheint insofern als sinnvoll, daß bei der katalytischen Oxidation von Cyclohexadienen die Orientierung des Angriffs der zweiten Acetylgruppe durch die hohe *trans*-Selektivität der Reaktion gesteuert wird. Entscheidend ist allerdings, dass gezeigt wurde, daß das Chinon **93** in der Pd-katalysierten Oxidation als Elektronentransfermediator aktiv ist. Dies eröffnet einer interessanten Substanzklasse den Eintritt in die katalytische Synthese.

4.2 Chinon-Komplexe in der Platin(0)-katalysierten Hydrosilylierung

4.2.1 Vorbemerkungen

Die homogenkatalysierte Hydrosilylierung mit Übergangsmetallen wurde 1952 erstmalig von *G. Wagner* anhand einiger Beispiele beschrieben.²⁴⁴ Er entdeckte auch die Anwendbarkeit des Platins als ein besonders reaktives Metall in der Hydrosilylierungsreaktion.²⁴⁵ 1957 entdeckte *J. L. Speier* (Dow Corning), daß Hexachloroplatin(IV)säure ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6 \text{H}_2\text{O}$) einen katalytisch hoch aktiven Vorläufer für die Hydrosilylierungsreaktion darstellt.²⁴⁶ Dieser Katalysator dominierte in den folgenden Jahren die industrielle Durchführung dieser Reaktion. Als einen Katalysator der zweiten Generation kann man den *Karstedt*-Katalysator beschreiben, welcher heute bei industriellen Prozessen eingesetzt wird.²⁴⁷ Der Komplex liegt in dimerer Form vor, wobei jedes Platinatom von drei olefinischen Doppelbindungen koordiniert ist (Abb. 26).

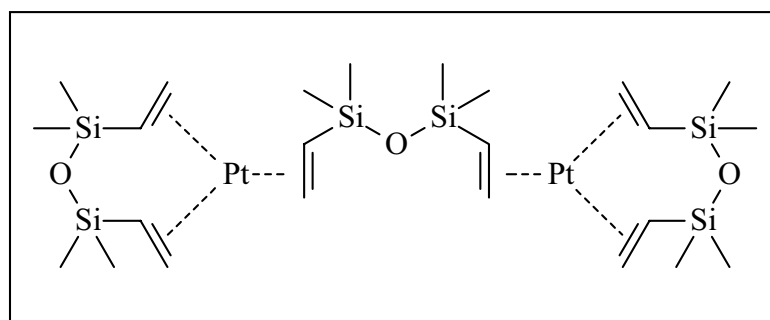


Abbildung 26: Karstedt-Katalysator-Komplex: $[\text{Pt}_2((\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiMe}_2)_2\text{O}]_3$

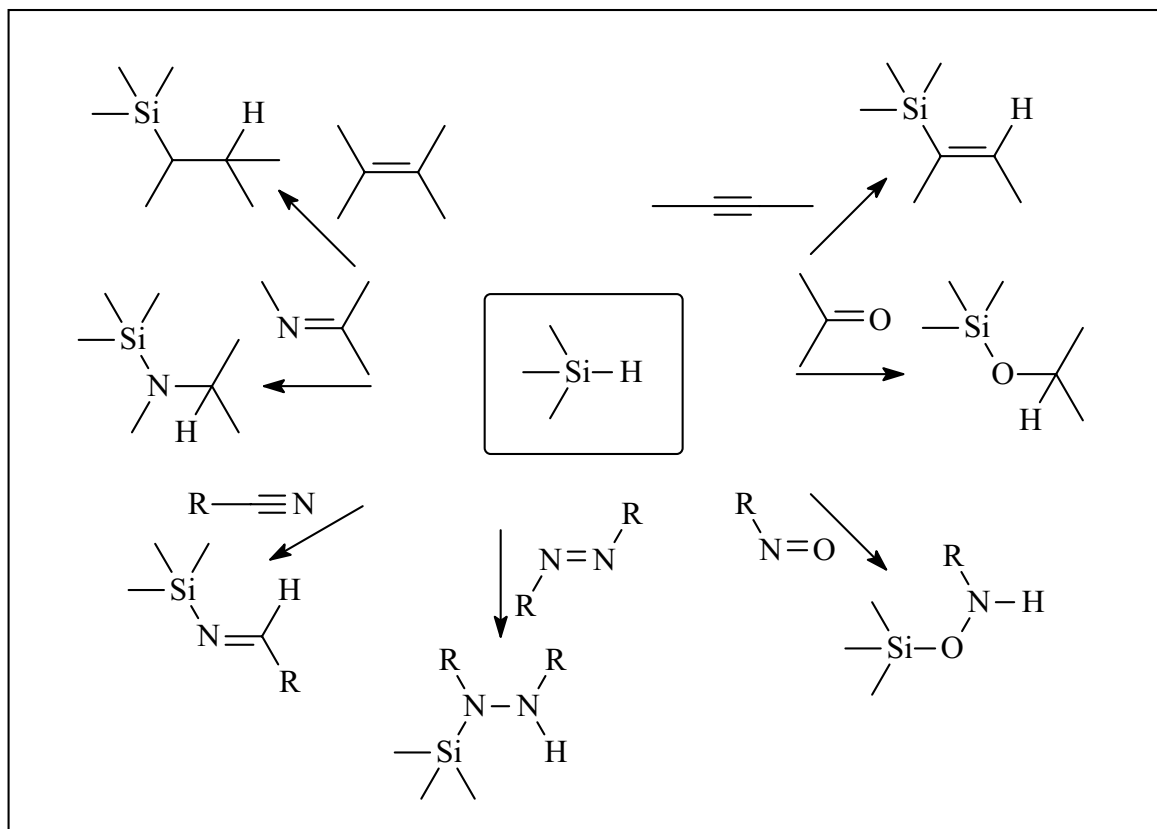
Formal gesehen ist die Hydrosilylierung eine Addition einer Si-H-Gruppe an eine Mehrfachbindung. Die dabei am häufigsten eingesetzten Mehrfachbindungssysteme sind C-C, C-N und C-O-Gruppen (Schema 67).

²⁴⁴ G.H. Wagner, C.O. Strother, *Br. Patent* 670.617, **1952**.

²⁴⁵ G.H. Wagner, *US Patent* 2.637.738, **1953**.

²⁴⁶ J.L. Speier, J.A. Webster, G.H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 974; J.C. Saam, J.L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4104; J.C. Saam, J.L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1351; J.W. Ryan, J.L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 895.

²⁴⁷ B.D. Karstedt, *US Patent* 3.775.452, **1973**; L.N. Lewis, N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7228; L.N. Lewis, *Chem. Mater.* **1989**, 1, 106; B.D. Karstedt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588.

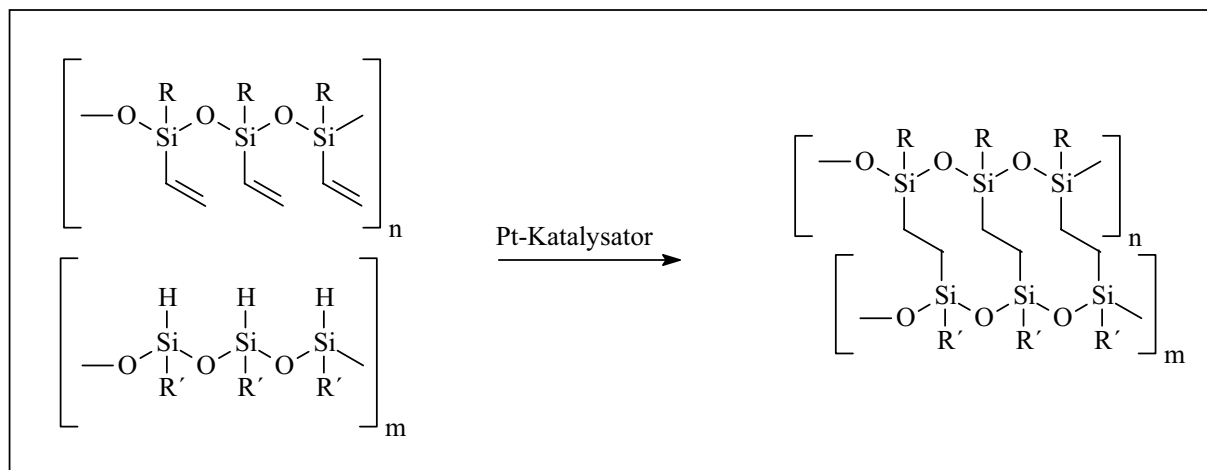


Schema 67 : Katalytische Hydrosilylierung von Olefinen und anderen Substraten.

Die so dargestellten Silane bieten ein großes Synthesepotential. Sie können leicht in die entsprechenden Alkohole, aber auch in Halogene oder Aldehyde umgewandelt werden.²⁴⁸

Die wichtigste Anwendung der Hydrosilylierungsreaktion findet man im Bereich der makromolekularen Chemie bei der Synthese von Polysiloxanen und Polysilanen. Durch Hydrolyse der zuvor synthetisierten Chlorsilane erhält man, in Abhängigkeit von der Anzahl der Chloratome, die Makromoleküle in Form von zwei- oder dreidimensionalen Polysiloxanen. Sind nun innerhalb einer Kette olefinische Reste gebunden und an einer anderen Si-H-Funktionalitäten vorhanden, ist eine Verknüpfung dieser beiden Polymere durch eine „Polyaddition“ möglich (Schema 68).

²⁴⁸ K. Tamao, N. Ishida, T. Tanaka, M. Kumada, *Organometallics* **1983**, 2, 1694; Y. Uozumi, K. Kitayama, T. Hayashi, K. Yanagi, E. Fukuyo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 713.



Schema 68 : Polyaddition von Siloxanen.

Je nach Beschaffenheit des Siloxangerüsts entstehen auf diese Weise Siliconöle, -elastomere und -harze. Aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften, wie hohe thermische Belastbarkeit, Korrosionsbeständigkeit oder nahezu temperaturunabhängiger Viskosität, sind die Silicone aus kaum einem Bereich der modernen Welt wegzudenken.

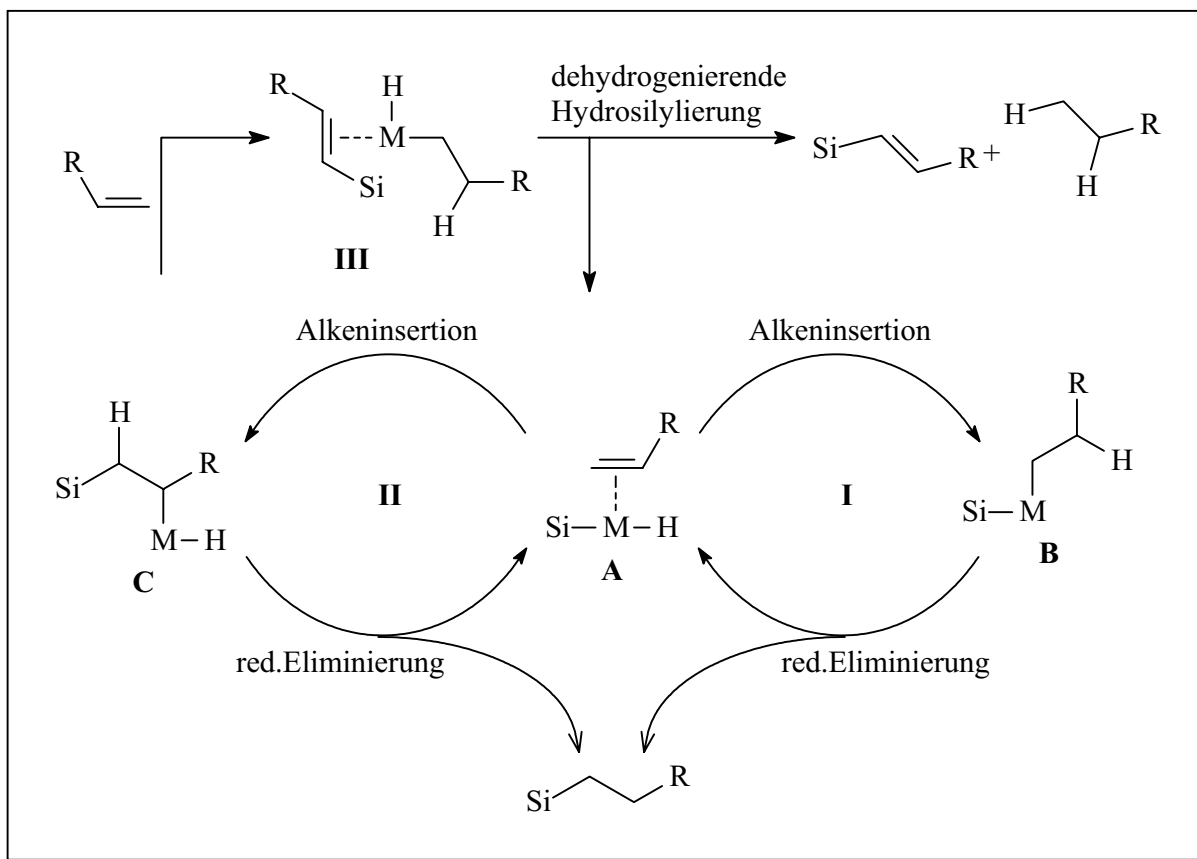
4.2.1.1 Der Mechanismus der Hydrosilylierung

Die ersten intensiven Studien über den Verlauf der Hydrosilylierung wurden von *A. J. Chalk* und *J. F. Harrod* durchgeführt.²⁴⁹ Der von ihnen beschriebene Mechanismus berücksichtigt allerdings nicht die durch dehydrogenierende Silylierung häufig auftretende Bildung von *E*-Alkenylsilanen. Weiterführende Studien von *S. Duckett* und *R. Perutz* führten zu den aktuellen Vorstellungen von dem Mechanismus (Schema 69).²⁵⁰ So verläuft die Hydrosilylierung zunächst über eine oxidative Addition eines Hydrosilans an das Zentralmetall des Katalysators unter Ausbildung eines Hydrido-Silyl-Komplexes, welcher im nächsten Schritt an das Olefin koordiniert (**A**). Die anschließende Alkeninsertion in die M-H-Bindung (Hydrometallierung) führt zur Alkyl-Silyl-Spezies **B**. Reduktive Eliminierung des Alkyl- und Silyl-Liganden liefert das Hydrosilylierungsprodukt (Schema 70, Zyklus **I**). Ausgehend von **A** kann es alternativ zu einer Alkeninsertion in die M-Si-Bindung kommen (Silylmetallierung). Dieses erfolgt bevorzugt in der Gegenwart von Rh(I)- oder Co(III)-Katalysatoren. Dabei entsteht das β -Silylalkylhydrido-Intermediat **C**, welches nach eine

²⁴⁹ A.J. Chalk, J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 16.

²⁵⁰ S. Duckett, R. Perutz, *Organometallics* **1992**, 11, 90; M. Brookhart, B.E. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2151; S. Sakakai, M. Ogawa, Y. Musashi, T. Arai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7258.

reduktiven Eliminierung ebenfalls das Hydrosilylierungsprodukt liefert (Schema 70, Zyklus **II**). Des weiteren besteht die Möglichkeit der dehydrogenierenden Silylierung des Olefins, wobei selektiv das *E*-Alkenylsilan gebildet wird (Schema 70, Zyklus **III**).



Schema 70 : Mechanismus der Hydrosilylierung von Olefinen nach S. Duckett und R. Perutz

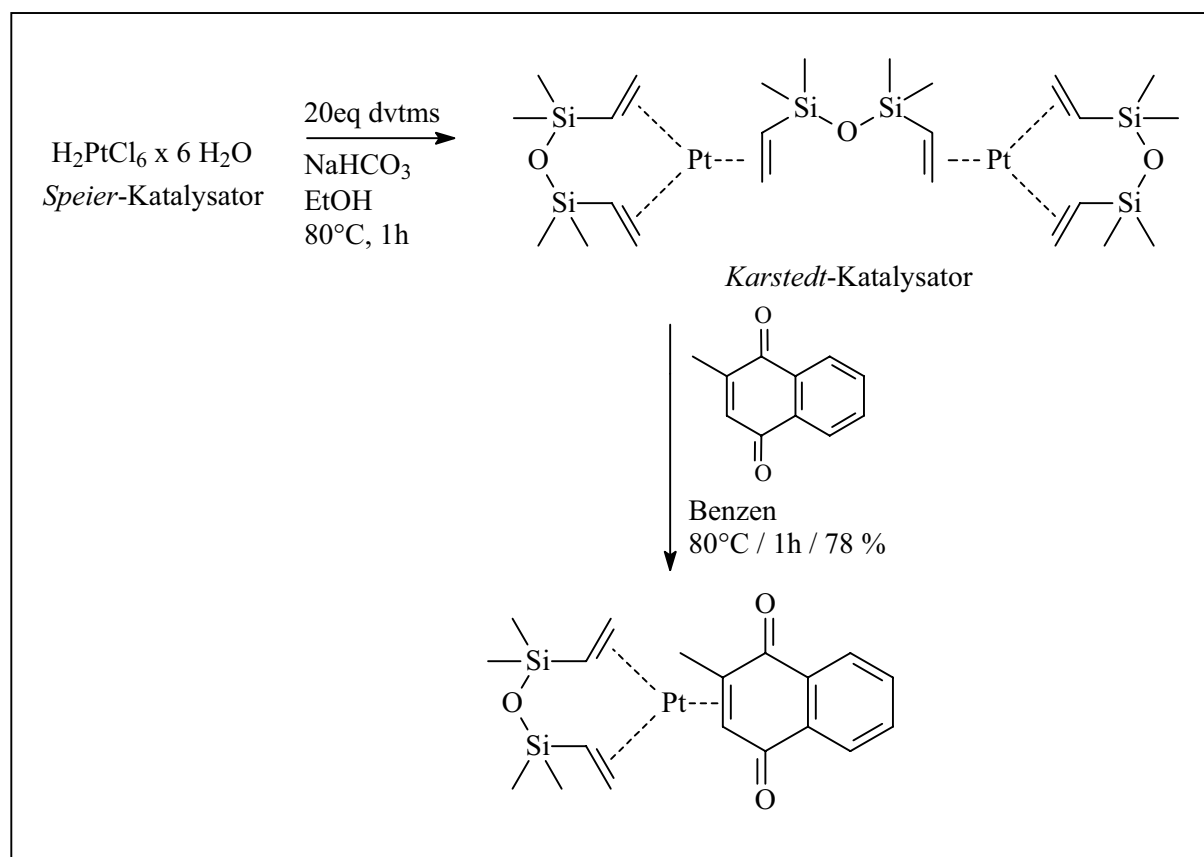
4.2.1.2 Stereoselektive Hydrosilylierung

Der von *Osborn et al.*²⁵¹ erstmals beschriebene Platin(0)-Methylnaphthochinon-Komplex **94**²⁵² wie auch der von *P. S. Pregosin* synthetisierte *cis*-PtCl₂(PhCH=CH₂)₂-Komplex²⁵³ zeigen bei der Hydrosilylierung von acyclischen Olefinen gute Ergebnisse und haben daher auf diesem Gebiet eine breite Anwendung gefunden. Schema 71 zeigt die Darstellung des Komplexes **94**, ausgehend von dem Hydrat der Hexachloroplatin(IV)säure (*Speier-Katalysator*).

²⁵¹ P. Steffanaut, J.A. Osborn, A. DeCian, J. Fischer, *Chem Eur. J.* **1998**, 4, 2008.

²⁵² Spencer, Pfeffer, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans* **1981**, 284.

²⁵³ D.S. Glueck, *Organometallics* **2000**, 19, 950; W. Caseri, P.S. Pregosin, *Organometallics* **1988**, 7, 1373.



Schema 71 : Synthese von Komplex 94.

Für die enantioselektive Hydrosilylierung²⁵⁴ muß nach Ligandensystemen gesucht werden, die einerseits eine Koordination und Umsetzung des Substrats ermöglichen, andererseits aber während der Reaktion eine feste Koordination der chiralen Information an das Metall garantieren.

Hierfür bieten sich mehrere Möglichkeiten. Ein Weg ist die Substitution des *dtvms*-Liganden durch optisch aktive Phosphor-Liganden. K. Yamamoto erhielt durch den Einsatz eines monodentaten Phosphin-Liganden ((*S*)-MOP) sehr gute Enantioselektivitäten, jedoch nur für eine sehr begrenzte Substratklasse.²⁵⁵ Der Einsatz chiraler bidentater Posphit-Liganden durch P.G. Pringle²⁵⁶ bzw. von Phosphin-Liganden ((*R*)-(+)-BINAP) führte allerdings zu keiner Umsetzung.

Eine andere Möglichkeit ist die chirale Modifikation des Chinons. Die Einführung eines zentral-chiralen Substituenten an das Chinon sollte von A. Hopf untersucht werden, scheiterte aber bereits an der Synthese des Liganden. Auch helical chirale Chinone, die in der Literatur

²⁵⁴ Review : H. Brunner, *Top. Eur. Chem.* **1988**, Vol. 18, 124.

²⁵⁵ K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, C37; T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9887.

²⁵⁶ M.J. Baker, P.G. Pringle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1991**, 1292; A. Hopf, Diplomarbeit, Bonn, **1999**.

bereits beschreiben sind,²⁵⁷ wurden in der Synthese eingesetzt und lieferten vielversprechende Ergebnisse.²⁵⁸

Da sich die Klasse der Chinone in der Hydrosilylierung von Olefinen als sehr geeignete Liganden erwiesen haben, sollte deren Verwendung in einer enantioselektiven Reaktionsführung auch weiterhin untersucht werden. Die Synthese eines Platin-Komplexes ausgehend vom *Karstedt-Katalysator* (Schema 71) über eine Umsetzung mit einem axial-chiralen Chinon bietet somit die Möglichkeit, zu neuartigen Platin-Komplexen zu gelangen, die den Vorteil eines fest gebundenen chiralen Liganden mit dem eines labil gebundenen Liganden (*dvtms*), welcher im Verlauf eines Katalysezyklus leicht durch entsprechende Substrate verdrängt werden kann, vereinigen. In dieser Art der Modifikation liegt sicherlich ein großes Potential, welches durch den Einsatz entsprechender Chinone in der asymmetrischen Hydrosilylierung ausgelotet werden muß.

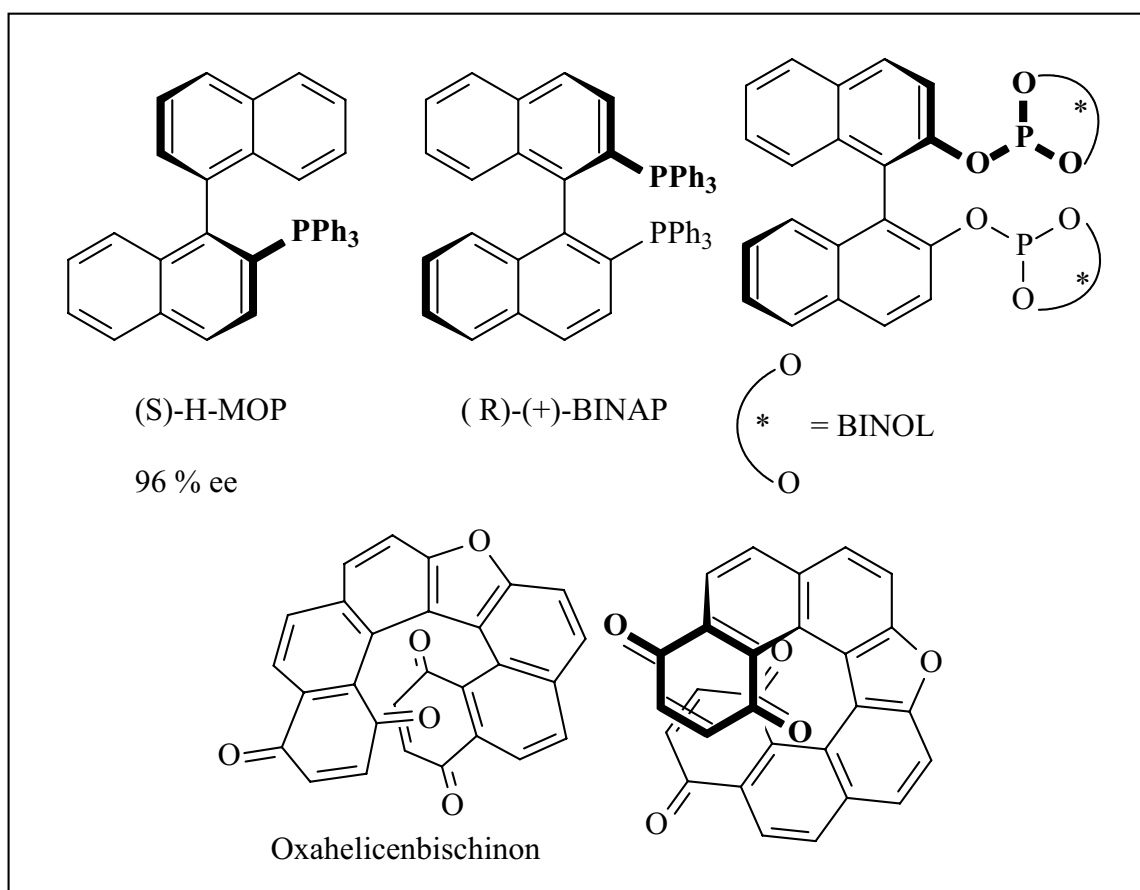


Abbildung 27 : Chirale Liganden in der Pt(0)-katalysierten Hydrosilylierung.

²⁵⁷ J.M. Fox, N.R. Goldberg, T. Katz, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7456; C. Nuckolls, T. Katz, P.J. Collings, L. Castellanos, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 79.

²⁵⁸ J. Schneider, Bonn, **2001**, unveröff. Ergebnisse.

4.2.2 Eigene Arbeiten

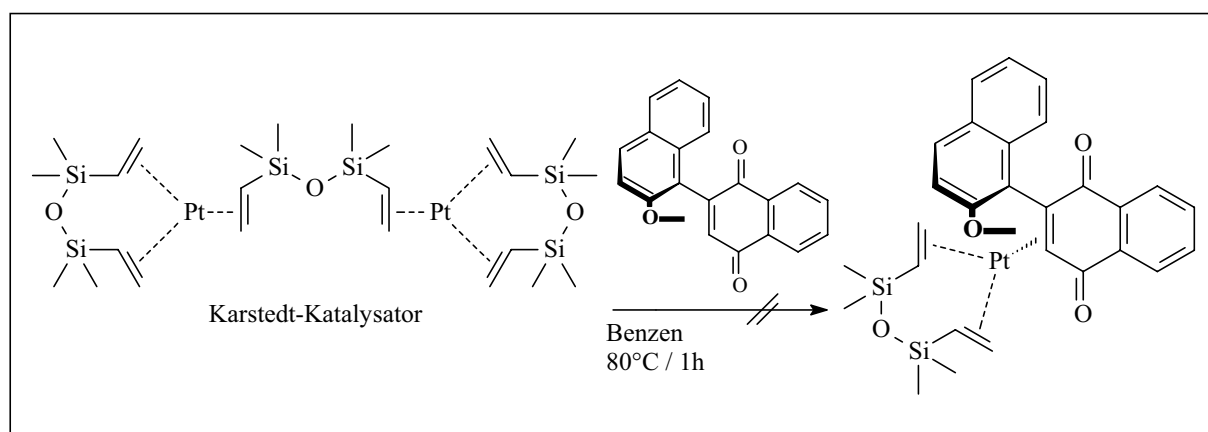
Da das Chinon während des gesamten Katalysezyklus an das Metall und damit an das Reaktionszentrum gebunden ist, befindet sich somit auch die chirale Information direkt am Metall und sollte so die größtmögliche Induktion besitzen. Um dem Metall nur eine Koordinationsmöglichkeit an das Chinon zu bieten, entscheidet man sich für die Klasse der Naphthochinone. Daher erscheint es als sinnvoll, das Chinon **93** in ein Katalysatorsystem einzuführen, und anschließend die stereoselektive Induktion auf die Hydrosilylierung zu untersuchen.

Zunächst stand die Frage im Vordergrund, ob die Einführung des Chinons als Liganden und somit Synthese durchführbar ist.

4.2.2.1 Vorbemerkungen

Die Synthese erfolgt analog der von *J.A. Osborn* beschriebenen Vorschrift, indem man eine benzolische Lösung des *Karstedt*-Katalysators mit dem Chinon **93** erwärmt. Eine Inertatmosphäre ist nicht notwendig.^{259,260}

4.2.2.2 Präparative Ergebnisse



Schema 72 : Versuchte Darstellung des Platin-Chinon-Komplexes.

Eine Lösung des *Karstedt*-Katalysators wird in Benzol mit dem Chinon **93** versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch für eine Stunde auf 80 °C erwärmt wird erhält man nach mehrmaligem

²⁵⁹ Arbeiten von J. Schneider und A. Hopf.

²⁶⁰ L.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5998.

Waschen mit Hexamethylsiloxan unter Rühren einen braunen Feststoff, der zur NMR-spektroskopischen Analyse präpariert wird.

4.2.2.3 Diskussion

Die spektroskopischen Daten können die Bildung des gewünschten Komplexes nicht belegen. Der zu Beginn der Synthese beobachtete Farbwechsel legt die Vermutung nahe, daß sich der gewünschte Komplex zwar erst bildet, dann aber im weiteren Verlauf wieder zersetzt. Trotzdem ist eine Untersuchung dieser Komplexe interessant, bedarf aber weiterer Modifikationen. Eine Möglichkeit wäre der Ausschluß des Luftsauerstoffs, was bei der literaturbeschriebenen Synthese für nicht erforderlich erachtet wurde. Vielmehr wird sogar beschrieben, daß die Gegenwart von Sauerstoff die Hydrosilylierungsreaktionen vielfach sogar begünstigt.²⁴⁵

Zusätzlich kann man das Substitutionsmuster des Chinons verändern, indem man statt einer zur Koordination an das Metallzentrum befähigter Methoxyfunktionalität einen aliphatischen Substituenten wie eine Methyl- oder *n*-Butyl-Gruppe wählt. Die axial-chiralen Chinone besitzen sicherlich ein großes Potential in der asymmetrischen Modifizierung von Katalysatoren, welches nicht nur bezüglich der Hydrosilylierung ausgelotet werden sollte.

4.3 Nickel-katalysierte Oligomerisation und Polymerisation

4.3.1 Vorbemerkungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, einen neuen Liganden für die Nickel-katalysierte Oligo- bzw. Polymerisation von Ethen darzustellen. Anionische Liganden, die beispielsweise Phosphin-Carboxylat-Gruppen tragen, werden seit langem im sehr erfolgreichen „*Shell Higher Olefin Prozeß*“ (*SHOP*)²⁶¹ für die Oligomerisation von Ethen zu linearen α -Olefinen angewendet.²⁶²

²⁶¹ W. Keim, A. Behr, B. Limbacker, C. Kruger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 503; P.W. Glockner, W. Keim, R.F. Mason, R.S. Bauer, *DE 2053758 to Shell Internationale Research Maatschappij N. V.*, priority data Nov 4, **1969**.

²⁶² Review : K. Nomura, *Recent Res. Dev. Pure Appl. Chem.* **1998**, 2 (Pt. 2), 473; S.D. Ittel, L.K. Johnson M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, Vol. 100, 1169; W. Keim, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, 66, 225.

Um länger-kettige Oligomere oder sogar Polymere zu erhalten, hat sich in den letzten Jahren das Interesse auf anionische P-O-Ligandensysteme verlagert. Dieser werden leicht durch Addition eines Phosphins an ein Chinon erhaltenen und finden in Ni(II)-Katalysatorsystemen als Steuerungselemente ihren Einsatz. Diese Katalysatorsysteme besitzen eine große Toleranz gegenüber einer Vielzahl an funktionellen Gruppen und sind in der Lage, Blockpolymere zu bilden oder sogar Copolymerisation mit einer Reihe von funktionalisierten α -Olefinen durchzuführen.²⁶³ Abb. 28 zeigt eine Reihe von Ylid-stabilisierten *SHOP*-Katalysatoren, die die Darstellung einer großen Spannbreite von Produkten ermöglichen. Ihr Einsatz liefert Oligo- oder Polymere bzw. lineare α -Olefine oder HDPE ($M_n > 1.0 \times 10^6$) und besitzen eine TO/ h von über 50000. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, die Katalyse in einem Zweiphasensystem durchzuführen. Dabei enthält die unpolare Kohlenwasserstoffphase das Produkt, während man kann den Katalysator aus der polaren Diol-Phase zurückgewinnen kann.²⁶⁴ Die Katalysatorsysteme finden auch weiterhin ihre Anwendung bei der Immobilisierung auf anorganischen²⁶⁵ bzw. organischen²⁶⁶ Polymeren.

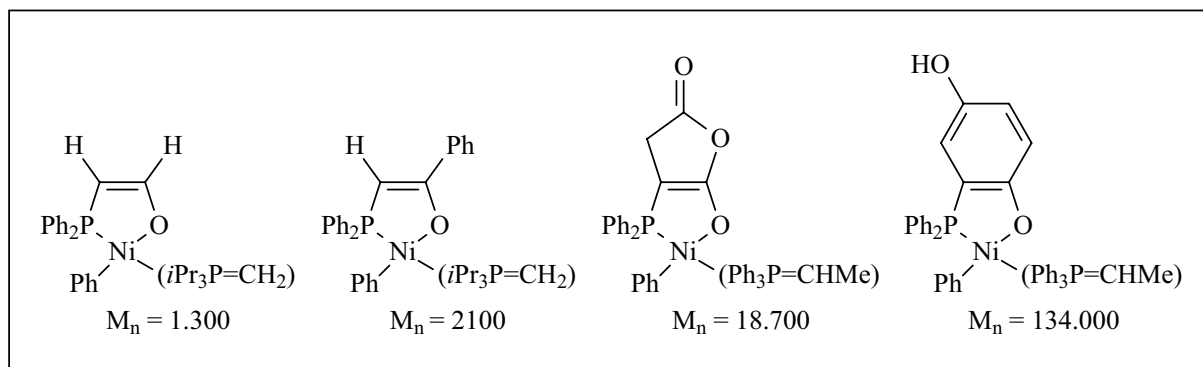


Abb. 28 : Verschiedene Ylid-stabilisierte *SHOP*-Katalysatoren.

Diese Katalysatorsysteme ermöglichen die Synthese hochmoderner Polymere wie polarer Polymere (*PANPAC*), *MHTPAC* (Matrix mit Polyacetylenfunktionalitäten), *POLPAC* (besitzt parallel ausgerichtete Ketten), oder *NCO*-Materialien (nicht linear optische Materialien).²⁶⁷

²⁶³ U. Klabunde, S.D. Ittel, *J. Mol. Catal.* **1987**, 41, 123; U. Klabunde, R. Muhlhaupt, T. Herskovitz, A.H. Janowitz, J. Calabrese, S.D. Ittel, *J. Poly Sci.: Polym. Chem.* **1987**, 25, 1989.

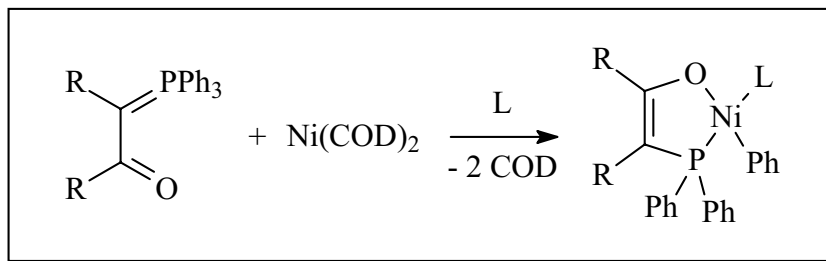
²⁶⁴ A. O'Donnell, C.R. Gum, *US Patent* 4260844 to Shell Oil Co., April 7, **1981**; E.F. Lutz, *US Patent* 4528416 to Shell Oil Co., July 9, **1985**; E.F. Lutz, P.A. Gautier, *EP Patent Application* 177999 to Shell Internationale Research Maatschappij, B.V. Neth, priority date Oct 9, **1984**.

²⁶⁵ M. Peukert, W. Keim, *J. Mol. Catal.* **1984**, 22, 289; V.N. Pachenko, G.A. Zakharow, *Vysokomol. Soedin., Ser. A Ser. B* **1995**, 37, 1445.

²⁶⁶ G. Braca, A.M. Raspolli-Galletti, M. Di Girolamo, G. Sbrana, R. Silla, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 96, 203.

²⁶⁷ K.H.A. Ostoj-Starzewski, J. Witte, K.H. Reichert, G. Vasiliou, *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*; W. Kaminsky, H. Sinn, Eds., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1988**, 349; K.H.A. Ostoj-Starzewski, J. Witte, J. *In Transition Metal Catalyzed Polymerisations* (Proc. Int. Symp.), 2nd ed., R.P. Kirk, Ed. Cambridge University Press: Cambridge, UK, **1988**, Meeting Date **1986**, 472.

Die Synthese des Katalysators gelingt in der Gegenwart eines Liganden wie Triphenylphosphin einfach aus dem Keto-Ylid durch eine oxidative Insertion des Nickel(0)-Katalysatorvorläufers Ni(COD)_2 in die Phosphor-Phenyl-Bindung (Schema 73).²⁶⁸



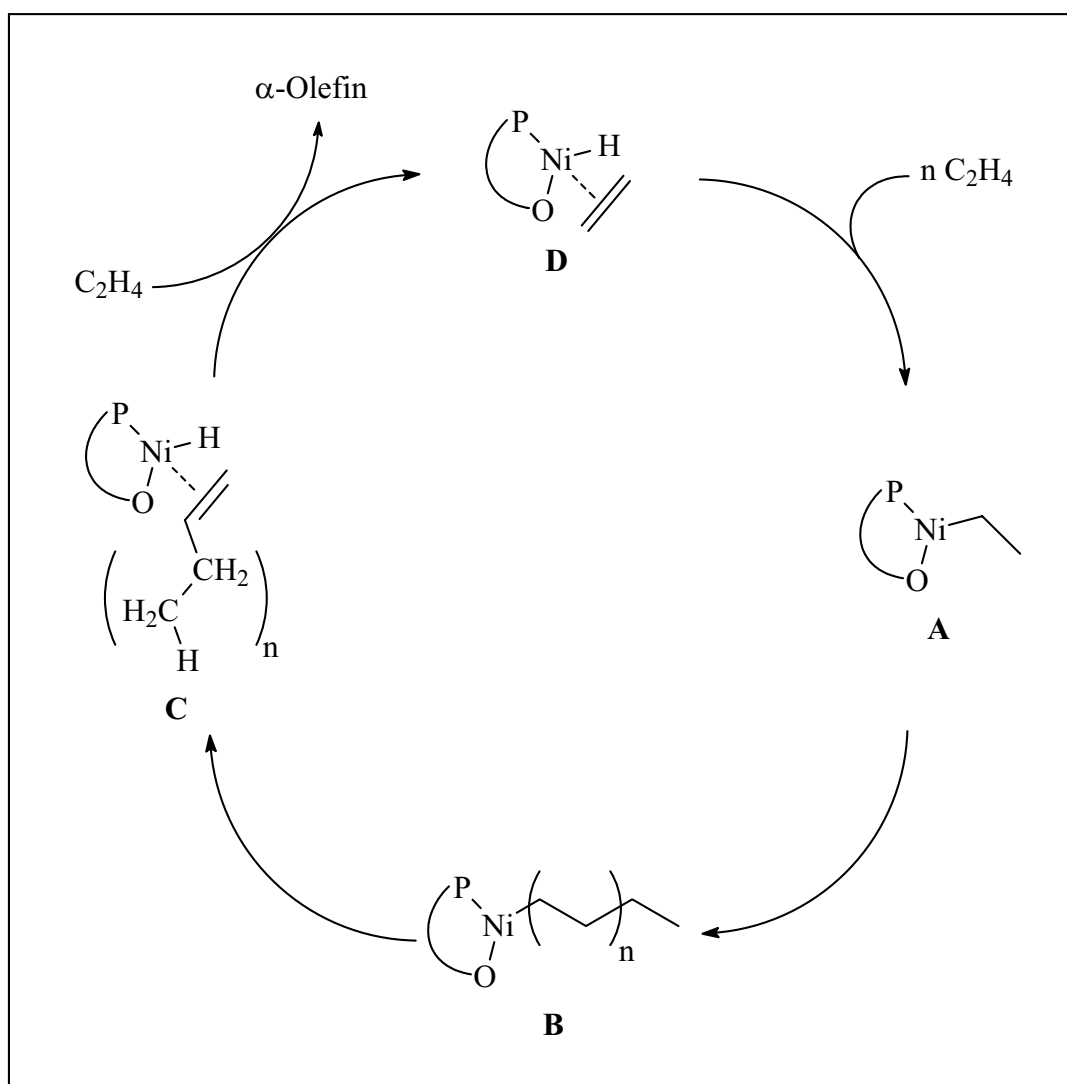
Schema 73 : Synthese des P-O-chelatisierten Katalysators.

4.3.1.1 Der Mechanismus der Bildung der α -Olefine

Das Ethen insertiert zunächst in die Nickel-Hydrid-Bindung unter Bildung des Ethylkomplexes **A**. Anschließend erfolgt die Koordination und Insertion einer Reihe von Ethen-Molekülen unter Bildung einer Nickel-Alkyl-Spezies **B**. Die darauffolgende β -Hydrid-Eliminierung liefert dann den α -Olefin-Hydrid-Komplex **C**, aus dem über assoziativen Kettentransfer mit Ethen der Nickel-Hydrid-Ethen-Komplex **D** regeneriert wird (Schema 74).²⁶⁹ Reinsertion eines α -Olefins und damit eine daraus resultierende Kettenverzweigung wird nur selten beobachtet. So mit liefert die Nickel-katalysierte Oligomerisation von Ethen streng lineares α -Olefin.

²⁶⁸ W. Keim, *Makromol. Chem, Macromol. Symp.*, **1993**, 66, 225; K.A. Ostoja-Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 97, 610.

²⁶⁹ Y.V. Kissin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1989**, 27, 623.



Schema 74 : Mechanismus der Bildung von α -Olefine.

Die Produktselektivität ist lösungsmittelabhängig. So bildet sich in Toluol hauptsächlich α -Olefine, in Hexan suspendiert, erhält man hingegen lineares Polymer mit hohem molekularem Gewicht. In der Gegenwart von Chrom als Co-Katalysator erhält man hingegen stark verzweigte Polymere (LDPE).

Das molekulare Gewicht der α -Olefine kann durch höhere Elektronendichte und steigendem sterischen Anspruch des Substituenten am Phosphor vergrößert werden.²⁷⁰ Auf der anderen Seite verringert die Zugabe eines gut koordinierenden Liganden wie beispielsweise Triphenylphosphin das Molekulargewicht der Produkte. Ohne diese zusätzlichen Phosphinliganden erlauben die Nickel-Katalysatorsysteme, Polyethylen mit einem

²⁷⁰ W. Keim, F.H. Kowaldt, R. Goddard, C. Kruger, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 466; K. Hirose, W. Keim. *J. Mol. Catal.* **1992**, 73, 271.

Durchschnittsgewicht von 8000 bis 350000 u zu erhalten. Ein häufig gebrauchter Co-Katalysator ist auch hier das MAO,²⁷¹ welches darüber hinaus zur Phosphinbindung dient.

4.3.1.2 Axial chirale Chinone in der Ligandensynthese

Auch in der Nickel-katalysierten Oligo- und Polymerisation von α -Olefinen ist eine enantioselektive Synthese von großem Interesse. Die aus den beiden Chinonen **68** und **93** resultierenden anionischen Liganden (Abb. 29) böten die Möglichkeit, die chirale Information sehr nah an das katalytische Zentrum zu bringen, und damit eine ideale Voraussetzung für eine hohe enantioselektive Induktion. Hier sollen nun die beiden Chinone auf ihre Eignung als Vorläufer für Liganden untersucht werden, die später in einem Nickel-Katalysator ihre Anwendung finden könnten.

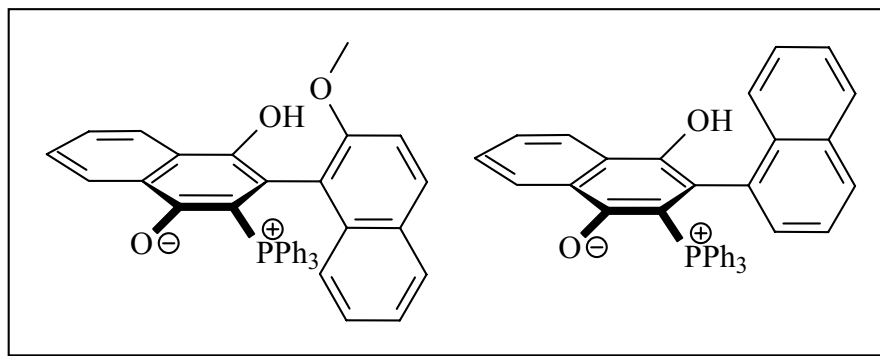


Abbildung 29 : Schönberg-Addukte der Chinone **68** und **93**.

Ein zusätzlicher Vorteil der angestrebten Liganden ist, daß die Bildung eines Biskomplexes und damit katalytisch inaktiven („toten“) Katalysators durch den sterischen Anspruch der Substituenten erschwert werden soll (Abb. 30).

²⁷¹ W. Kaminsky, H. Sinn, *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerisation*, Springer, Berlin, **1988**; R. Mühlhaupt, G. Fink, H.H. Brintzinger, *Ziegler Catalysts*, Springer, Berlin, **1995**.

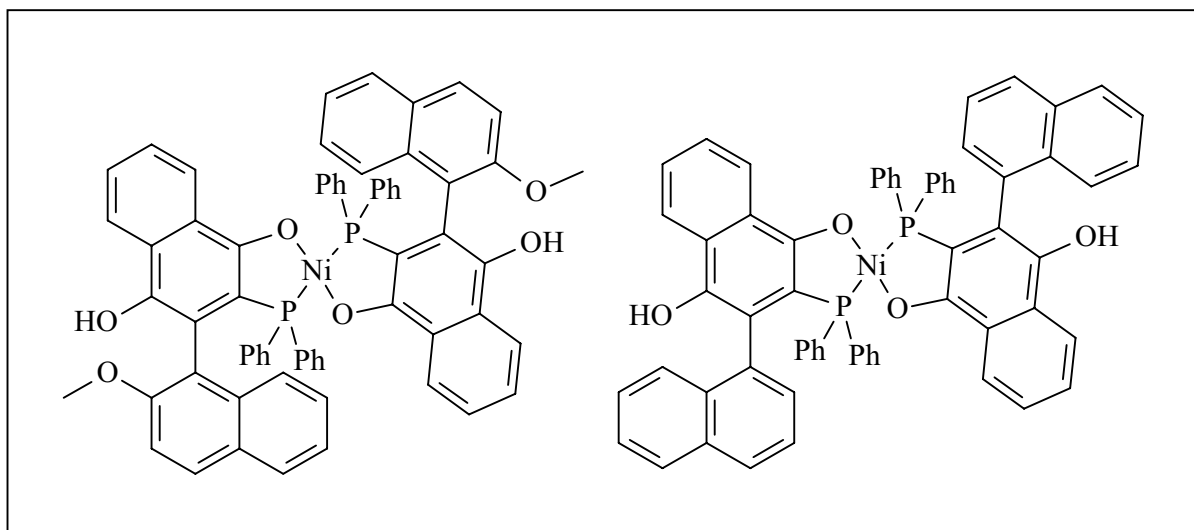


Abb.30 : Katalytisch inaktive Komplexe.

4.3.2 Vorbemerkungen zur Synthese

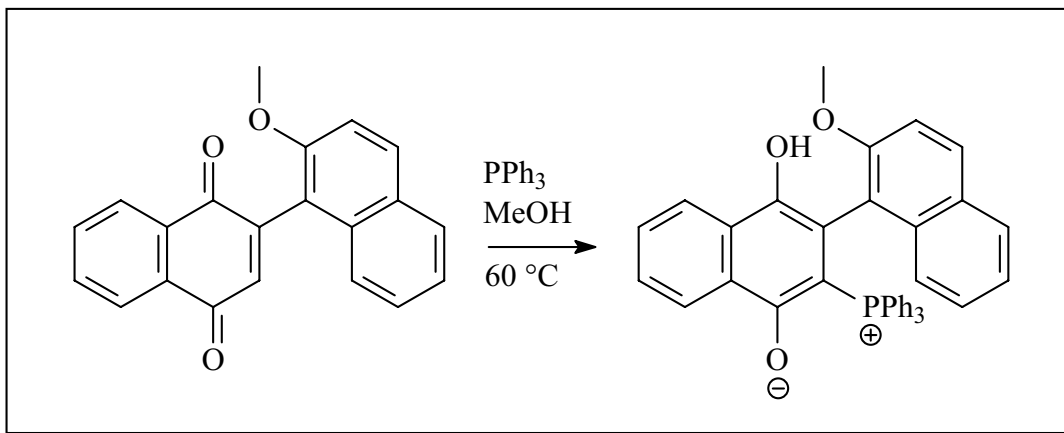
Die von *A. Schönberg* 1936 zuerst beschriebenen und nach ihm benannten Addukte²⁷² erhält man indem man ein Chinon in der Wärme mit Triphenylphosphin umsetzt. Die Triebkraft für die primäre Adduktbildung ist das Aromatisierungsbestreben des Systems. Die hier vorgestellte Synthese folgt einer Vorschrift von *H. Hoffmann* und *L. Horner*.²⁷³ Sie verwendeten Benzochinon, Tetrachlor-*p*-chinon, Dichlor-*p*-chinon sowie *p*-Naphthochinon, welches den eingesetzten Chinonen **68** und **93** am nächsten kommen sollte, als Edukte. Allerdings war Anthrachinon nicht zur Adduktbildung befähigt.

²⁷² A. Schönberg, R. Michaelis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1936**, 69, 1080; A. Schönberg, A.F.A. Ismail, *J. Chem. Soc.* **1940**, 1374.

²⁷³ H. Hoffmann, L. Horner, G. Hassel, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 58.

4.3.3 Präparative Ergebnisse

4.3.3.1 Synthese des Liganden aus Chinon **93**



Schema 75 : Synthese des Liganden aus Chinon **93**.

Das Chinon **93** wird in einer methanolischen Lösung erwärmt und unter Rühren mit einem Äquivalent Triphenylphosphin versetzt. Nach einer halben Stunde wird das Rühren beendet und die Reaktionslösung langsam abgekühlt. Nachdem die in der Literatur beschriebene Kristallbildung unterbleibt, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit Hexan gewaschen und für die spektroskopische Analyse präpariert.

4.3.3.1.1 Spektroskopische Ergebnisse

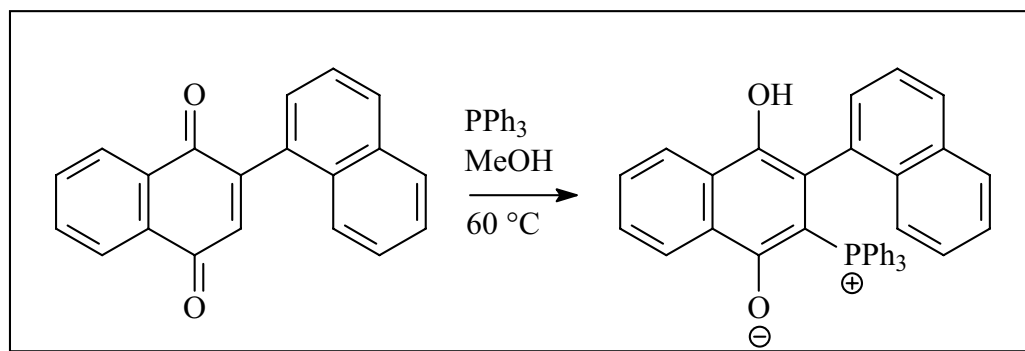
Weder das NMR-Spektrum noch das IR-Spektrum zeigen eine Produktbildung. Man erhält lediglich das Chinon zurück.

4.3.3.1.2 Diskussion

Die Literatur beschreibt einen Farbwechsel der Lösung sobald Adduktbildung eintritt. Ein solcher Farbwechsel lässt sich Chinon **93** nicht als Indikator verwenden, da es die Lösung bereits rötlich färbt. Auch eine dreimalige Wiederholung des Versuchs mit Variation der Anfangstemperatur und des Temperaturgradienten während des Abkühlvorganges gelang es nicht, das Addukt darzustellen. Eine mögliche Erklärung könnte der sterisch anspruchsvolle Substituent sein, der beide Seiten des Chinons gegenüber einem Angriff des Phosphins

abschirmt. Chinon **68** besitzt einen weitaus geringeren sterischen Anspruch und könnte so eher für eine Adduktbildung geeignet sein.

4.3.3.2 Synthese des Liganden aus Chinon **68**



Schema 76 : Synthese des Liganden aus Chinon **68**.

Die Durchführung der Reaktion verläuft analog **4.3.3.1**. Das Chinon **68** wird in einer methanolischen Lösung erwärmt und unter Rühren mit einem Äquivalent Triphenylphosphin versetzt. Ein Farbumschlag der hellgelben Lösung nach Rot blieb aus, und nach einer Stunde wurde die Reaktionslösung langsam abgekühlt. Nachdem auch eine Abscheidung von Kristallen nicht beobachtet werden konnte, wird wie oben bereits beschrieben verfahren.

4.3.3.2.1 Spektroskopische Ergebnisse

Auch bei der Umsetzung von Chinon **68** mit Triphenylphosphin ließen sich weder das NMR-Spektrum noch das IR-Spektrum eine Produktbildung erkennen.

4.3.3.2.2 Diskussion

Die Chinone **68** und **93** widersetzen sich der Adduktbildung unter den gewählten Bedingungen. Als Grund hierfür kommen zwei Möglichkeiten in Betracht. Zum einen kann die sterische Abschirmung des Naphthylsubstituenten zu groß für den Angriff des Phosphins sein. Dies kann allerdings in Frage gestellt werden, da in Abschnitt **4.1.9** das Palladium an die abgeschirmte Bindung des Chinons koordinieren kann. Vielmehr erscheint es als wahrscheinlicher, daß hier elektronische Gründe vorliegen. Das könnte der Grund sein, aus dem

die in der Literatur beschriebenen *Schönberg*-Addukte meist elektronenziehende Substituenten tragen. Eine weitere Möglichkeit einen, optisch aktiven Liganden zu erhalten, bietet die Verwendung von helical chiralen Chinonen in der Adduktbildung. Sie besitzen einen geringeren sterischen Anspruch und ähneln mehr dem in der *Schönberg*-Synthese erfolgreich eingesetzten Naphthochinon.

Kapitel 5 Untersuchung der Übertragung eines Tricarbonylchrom(0)-Fragmentes auf die von Klärner *et al.* dargestellte Klammer 95

5.1 Vorbemerkungen

Molekulare Pinzetten und Klammern,²⁷⁴ als synthetische Rezeptoren, dienen als Modelle für weitaus kompliziertere biologische und supramolekulare Systeme²⁷⁵, wie sie beispielsweise bei der Proteinfaltung und der molekularen Erkennung von Substraten bei enzymatischen Prozessen eine Rolle spielen. Insbesondere Wechselwirkungen mit anderen Arenen²⁷⁶ und mit positiv geladenen Ionen²⁷⁷ sind häufig und werden beim Design synthetischer Rezeptoren genutzt. Das Studium solcher Rezeptoren soll Aufschluß über die Stabilität und Struktur von Rezeptor-Substrat-Komplexen geben.

5.1.1 Aufgabenstellung

Es soll die Möglichkeit der selektiven Komplexierung eines Tricarbonylchrom(0)-Fragment auf die Klammer 95 untersucht werden.

Mehrere bekannte Verfahren eignen sich zur Übertragung, so wird der thermische Austausch von drei CO-Liganden durch einen Aromaten der Klammer, die photochemische Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$, die thermische Reaktion von CrCO_3L_3 -Substraten und der Arenaaustausch mit 95 diskutiert.

²⁷⁴ Der Begriff der molekularen Pinzetten („molecular tweezer“) wurde geprägt von C.W. Chen, H. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *110*, 4921.

²⁷⁵ Monographien: F. Vögtle *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1989**; F. Diederich, *Cyclophanes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**; J.M. Lehn, *Supramolekular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**; Beispiele: B.R. Peterson, P. Wallimann, D.R. Caracanages, F. Diederich, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 401; B.R. Peterson, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1688; G. Das, A.D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11139; J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 399; M.M. Conn, G. Deslongchamps, J. de-Mendoza, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 823; D.M. Perreault, X.H. Chen, E.V. Anslyn, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 353; C.Y. Huang, L.A. Cabell, E.V. Anslyn *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 2778; R.P. Bonarlaw, J.K.M. Sanders *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 259; G.A. Jeffrey, W. Saenger *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **1994**; T.H. Webb; C.S. Wilcox, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 383.

²⁷⁶ C.A. Hunter, J.K.M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525; C.A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 101; W.L. Jorgensen, D.L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768.

²⁷⁷ D.A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163; J.C. Ma, D.A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303.

5.1.2 Sterische Eigenschaften der Klammer 95



Abbildung 31 : Struktur der Klammer 95.

Die Klammer besitzt eine konkav-konvexe Topologie. Die oben gezeigte Klammer besitzt eine diacetoxygeschütztes Hydrochinon als Spacer, welcher den Raum innerhalb der Klammer zur Koordination des Tricarbonylchrom(0)-Fragmentes an den beiden, an das Norbonadien anellierten, Naphthalenringen schaffen könnte.

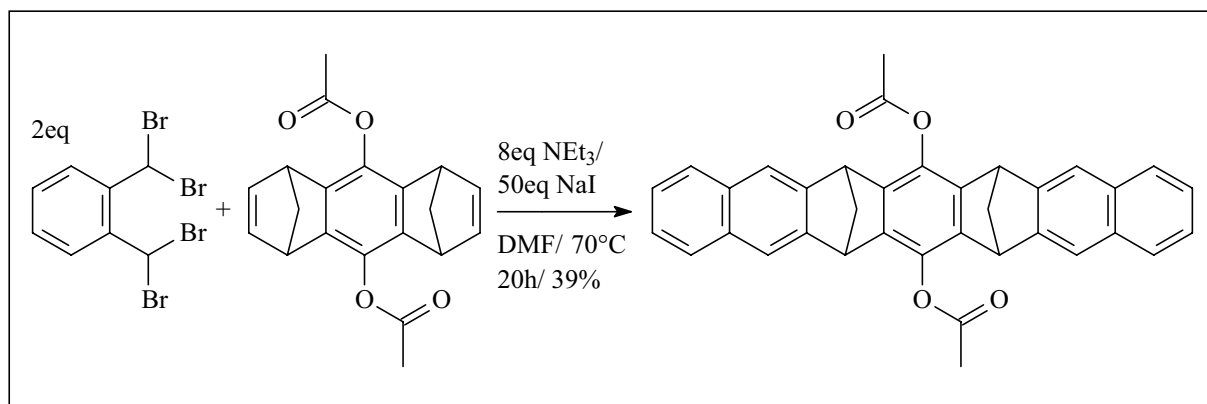
5.1.3 Elektronische Eigenschaften der Klammer 95

Die konkave und konvexe Seite der Klammer besitzen unterschiedliche Elektronendichten. F.-G. Klärner und F. Diederich²⁷⁸ haben semiempirische Berechnungen (AM1) der elektrostatischen Potentialoberflächen (electrostatic potential surfaces EPS) ähnlicher Systeme durchgeführt. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß die konkave Molekülseite ein überraschend negatives Potential (-35.48 kcal/ mol, Benzen -20.65 kcal/ mol) aufweist, während die Potentiale auf der konvexen Seite nahezu dem eines Tetraalkylbenzols (-25.60 kcal/ mol) entsprechen²⁷⁹.

²⁷⁸ M. Kamieth, F.G. Klärner, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3497.

²⁷⁹ J. Benkhoff, R. Boese, F.-G. Klärner, *Liebigs Ann.* **1997**, 501; F.-G. Klärner, J. Benkhoff, R. Boese, U. Burkert, M. Kamieth, U. Naatz, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1195.

5.2 Synthese von 7,16-Diacetoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17:8,15-dimethanoheptacen²⁸⁰ **95**



Schema 76: Synthese von 7,16-Diacetoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17:8,15-dimethanoheptacen **95**.

Der Schlüsselschritt der in Schema 76 gezeigten Synthese ist eine repetitive *Diels-Alder*-Reaktion, die ausnahmslos *exo* bezüglich des Bisdienophils verläuft²⁸¹. Man erzeugt das Dienophil aus $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-o-xylol mit Triethylamin in Gegenwart von wasserfreiem Natriumiodid und setzt es anschließend mit dem Dienophil um. Nach 20 Stunden Reaktionszeit bei 70 °C wird mit Eiswasser gequenchet, extrahiert und säulenchromatographisch aufgearbeitet. Nach Kristallisation aus Ethanol/ Methylenchlorid erhält man die Pinzette **95** in 39 %iger Ausbeute in Form eines farblosen Feststoffes.

5.2.1 Synthesestrategie zur Darstellung der komplexierten Pinzette **96**

Für die Darstellung der tricarbonylchromkomplexierten Pinzette **96** gibt es vier potentielle Darstellungsmöglichkeiten. Sie werden im folgenden Abschnitt dargestellt und bewertet:

²⁸⁰ Synthesevorschrift von J. Panitzky, F.-G. Klärner, Institut f. Org. Chem. Essen **1999**.

²⁸¹ J. Benkhoff, R. Boese, F.-G. Klärner, A.E. Wigger, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 73; F.H. Krohnke, A.M.Z. Slawin, J.F. Stoddart, D.J. Willams, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 941.

5.2.1.1 Thermischer Austausch von CO durch Arene

Die Methode des thermischen Austauschs von CO durch Arene wird in der Literatur ausführlich beschrieben.²⁸² So kommt es zur thermischen Extrusion von CO-Liganden die durch den Aromaten ersetzt werden. Die Reaktionsbedingungen sind in der Regel zu drastisch um den π -Aren-Komplex zu isolieren, was die zu erwartende Ausbeute herabsetzt. Auch verläuft sie weder stereo- noch regioselektiv. Aus diesen Gründen wird von dieser Methode abgesehen.

5.2.1.2 Photochemische Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Arenen

Prinzipiell bewirkt die Bestrahlung von Hexacarbonylchrom die Extrusion von CO-Liganden und ermöglicht so mit geeigneten Arenen die Synthese von Tricarbonylchromarenkomplexen unter milden Bedingungen. Unter vermindertem Druck²⁸³, mit Co-Reagenzien, wie Benzonitril als π -Donor²⁸⁴ oder Kronenethern, wie Dibenzo-18-krone-6²⁸⁵ erhält man benzyliche Systeme bei niedrigen Temperaturen in hohen Ausbeuten. Bei der vorliegenden Klammer gibt es mehrere Koordinationsmöglichkeiten auf dem Naphthalengerüst und dem Hydrochinon. Weiterhin muß man mit einbeziehen, dass es eine konkave und eine konvexe Seite der Pinzette gibt²⁸⁶. Da keine Regioselektivität für die Koordination des Tricarbonylchromfragments vorliegt, ist die photochemische Route für die Synthese der komplexierten Klammer nicht geeignet.

5.2.1.3 Thermische Reaktion von CrCO_3L_3 -Substraten mit Arenen

Mildere Bedingungen für die Koordination an Arene erhält man wenn man Substrate des Typs $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3]$ ($\text{L} = \text{Pyridin}, 4\text{-Methylpyridin}, \text{MeCN}$ oder NH_3) einsetzt. Der Ligand L ist hierbei eine bessere Abgangsgruppe als CO. Die σ -Säure BF_3 fungiert als Akzeptor für die

²⁸² B. Nicholls, M.C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.* **1985**, 152; B. Nicholls, M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1959**, 551; E.O. Fischer, K. Öfle, H. Essler, W. Fröhlich, J.P. Mortensen, W. Semmlinger *Chem Ber.* **1958**, 91, 2763; G.

Jaouen, L. Tchissambou, R. Dabard, C.R. Hebd., *Seances Acad. Sci., Ser. C*, **1972**, 274, 654.

²⁸³ K. Deckelmann, H. Werner *Helv. Chim. Acta* **1970**, 53, 139.

²⁸⁴ Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai *Acta Crystallogr.* **1960**, 82, 5721.

²⁸⁵ K.H. Pannell, D.C. Hambrick, G.S. Lewandos *J. Organomet. Chem.* **1975**, 99, C21.

²⁸⁶ M. Kamieth, F.-G. Klärner, F. Diederich *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3497.

eingesetzte σ -Lewisbase.²⁸⁷ Die Stereochemie des Produkts wird kinetisch kontrolliert. So finden *McMullen et al.* bei der Reaktion mit 1-Methoxy- bzw. 1-Methylindan nur das cis-Produkt. Die thermodynamisch kontrollierte Reaktion liefert eine Mischung, bei der das sterisch weniger anspruchsvolle trans-Produkt überwiegt.²⁸⁸ Leider liegen die in der Literatur erzielten Ausbeuten bestenfalls bei 58 %²⁸⁹, bei sterisch anspruchsvolleren Systemen noch wesentlich darunter. Aus diesem Grund wird von der oben beschriebenen Methode für die Synthese abgesehen, außerdem verläuft die Reaktion nur im geringen Maße regioselektiv.

5.2.1.4 Arenaustausch

Eine der am häufigsten angewendeten Methode zur Darstellung von Tricarbonylchromkomplexen ist die Reaktion nach *Kündig*, bei der mittels eines Aryl-Komplexes das Tricarbonylchromfragment bei niedrigen Temperaturen in koordinierenden Lösungsmitteln in guten Ausbeuten übertragen wird.²⁹⁰

Kinetische Studien haben gezeigt, daß das 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Naphthalentricarbonylchrom(0), das für die Übertragung als bestes geeignetes Substrat erweist,²⁹¹ da die Übertragung unter milden Bedingungen und regioselektiv verläuft.

Bei der assoziierten Übertragung des Tricarbonylchromfragmentes muß beim Weggleiten des Naphthalenliganden ($\eta^6 \rightarrow \eta^4$) der Aromat von der Seite des nicht komplexierten Rings des Naphthalens angreifen.²⁹² Das macht die Reaktion empfindlich gegenüber den sterischen Gegebenheiten des Aromaten auf den das Tricarbonylchromfragment übertragen werden soll.²⁹³ So ist zu erwarten, daß auf diesem Weg die Übertragung des Fragmentes auf den äußeren, weniger sterisch gehinderten Ring der Pinzette **95** erfolgt, und eine anschließende Untersuchung der haptotropen Wanderung auf dem aromatischen System der Klammer möglich sein sollte.

²⁸⁷ K.Öfle *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1732; M.D. Rausch, G.A Moser, E.J. Zaiko, A.L. Lipmann Jr., *J. Organomet. Chem.* **1970**, 23, 185; G.A. Moser, M.D. Rausch *Synth. React. Inorg. Metal.-Chem.* **1974**, 4, 37; G. Carganico, P. Del Buttero, S. Maiorana, G. Riccardi *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 989; D.E.F. Gracey, W.R. Jackson, W.B. Jennings, T.R.B. Mitchel *J. Chem. Soc. (B)*, **1969**, 1204.

²⁸⁸ D.E.F. Gracey, W.R. Jackson, C.H. McMullen, N. Thompson, *J. Chem. Soc. (B)*, **1969**, 1197.

²⁸⁹ M.D. Rausch *Pure & Appl. Chem.* **1972**, 30, 523.

²⁹⁰ G. Wilkinson, F.G.A. Stone, G.W. Abell, Eds. in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford **1982**, 8, 59; R. Davis, L.A.P. Kane-Marguire *ibid.*, 3, 75; E.I. Muetterties, J.R. Blecke, A.C. Sievert *J. Organomet. Chem.* **1979**, 178, 197.

²⁹¹ W. Strohmeier, E.H. Staricco *Z. Phys. Chem.* **1963**, 38, 315; C.A.L. Mahaffy, P.L. Pauson *J. Chem. Res.* **1979**, 1752.

²⁹² E.L. Muetterties, J.R. Blecke, E.J. Wucherer, T.A. Albright *Chem. Rev.* **1982**, 82, 499.

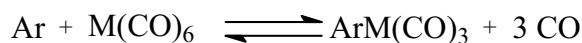
²⁹³ E.P. Kündig, P.L. Timms *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, 912; E.P. Kündig, P.L. Timms *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 991.

Eine Voraussage auf welcher Seite der Klammer die Koordination erfolgt ist nicht möglich. Die Untersuchungen über das π -Elektronensystem von Pinzetten mit konkav-konvexer Topologie lassen allerdings vermuten, daß die Komplexbildung auf der konkaven Seite erfolgt. Sollte jedoch das Tricarbonylchromfragment auf der konvexen Seite und dem anellierten Ring der Klammer koordinieren, sollten die Protonen der Methanogruppe, aufgrund des Anisotropieeffekts, der durch die Carbonylgruppen entsteht, eine Tieffeldverschiebung von bis zu 0.3 ppm erfahren,²⁹⁴.

5.3 Synthesestrategie zur Darstellung von 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Naphthalen-tricarbonylchrom(0) 97

5.3.1 Vorbemerkungen

Aromaten reagieren bei erhöhter Temperatur mit Metallhexacarbonylen unter geeigneten Bedingungen nach Schema 77 zu Aromaten-Metalltricarbonylkomplexen^{1,2}.



Schema 77: Synthesestrategie zur Darstellung von 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Naphthalen-tricarbonylchrom(0) 97.

Entweder erhitzt man die Komponenten im geschlossenen System,²⁹⁵ oder man führt die Reaktion im offenen System durch²⁹⁶. Die letztere Methode hat den Vorteil, daß das entstandene CO laufend aus dem System entweichen kann. Der Nachteil dieses Verfahrens ist das Heraussublimieren des Hexacarbonyls aus dem Reaktionsgemisch. Um dieses zu kompensieren gibt man dem System ein niedriger siedendes, nicht koordinierendes Lösungsmittel wie *n*-Heptan oder Cyclohexan zu. Dieses dient als Hilfs-Dampfphase, um das

²⁹⁴ E.P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, G. Bernardinelli *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 183.

²⁹⁵ E.O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J.P. Mortensen, W. Semmlinger, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2763; E.O. Fischer, K. Öfele, *Z. Naturforsch.* **1958**, 13b, 458; G. Natta, R. Ercoli, F. Calderazzo, *Chim. E Ind [Milano]*, **1958**, 40, 287;

²⁹⁶ B. Nicholis, M.C. Whiting, *J. Chem. Soc. [London] Proc.* **1958**, 152; B. Nicholis, M.C. Whiting, *J. Chem. Soc. [London] Proc.* **1959**, 551; E.O. Fischer, N. Kribitsch, R.D. Fischer, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 3214.

Hexacarbonylchrom in das Reaktionsgefäß zurückzubringen²⁹⁷. In diesem Zusammenhang ist es auch interessant auf die verwendete Apparatur einzugehen. *W. Strohmeier* beschreibt in seinen Arbeiten eine eigens für die Darstellung von Tricarbonylchromaryl-Komplexen konzipierte Apparatur, in der in einem offenen System über eine Umleitung des Dampfstroms innerhalb zweier unabhängiger Kühlkreise, das heraussublimierte Hexacarbonylchrom(0) kontinuierlich, mittels eines niedriger siedenden, unreaktiven Lösungsmittels, welches als Hilfsdampfphase dient, wieder in das Reaktionsgefäß zurückgeführt wird.

Verbindungen des Typs $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ besitzen nur eine begrenzte thermische Stabilität und zerfallen bei höheren Temperaturen unter Disproportionierung und Metallabscheidung. Liegt die Reaktionstemperatur, bei welcher die CO-Abspaltung noch einen für präparative Ansätze vernünftigen Wert hat, z.B. 0.4 mmol CO pro Stunde bei 15 mmol Einwaage an $\text{Cr}(\text{CO})_6$, etwa 40 °C unter der Zersetzungstemperatur des Komplexes, tritt trotz langer Reaktionsdauer kaum Zersetzung ein. Der gewünschte Tricarbonylkomplex wird in fast quantitativer Ausbeute erhalten (*Strohmeier*). Die Ausbeuten im Bombenrohr, also im geschlossenen System, liegen bei nur 30 %.

5.3.2 Darstellung von 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Naphthalentricarbonylchrom(0), Kündigs-Reagenz 97

5.3.2.1 Vorbemerkungen

In Anlehnung an die in der Literatur beschriebene Synthese²⁹⁸ setzt man Naphthalen mit Hexacarbonylchrom(0) im Verhältnis 2 : 1 ein und erhitzt unter Rückfluß.

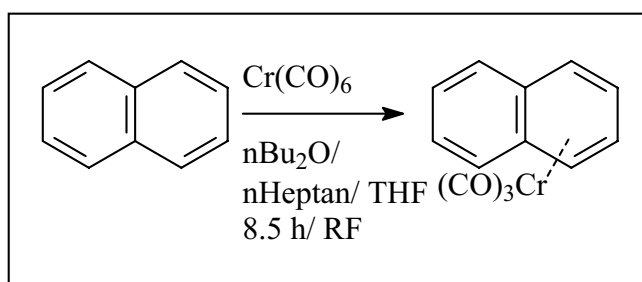
Um den oben beschriebenen Erfahrungen Rechnung zu tragen führt man die Synthese des Kündig-Reagenz 97 im offenen System unter Argon durch, damit das entstehende CO laufend aus dem System entweichen kann und so dem Gleichgewicht entzogen wird. Die Reaktion wird in einem Einhalskolben mit angeblasenen Liebigkühler durchgeführt. Das ist insofern interessant da der Liebigkühler eine geringere Oberfläche als der üblich verwendete Dimmrothkühler besitzt, was bewirkt, daß das heraussublimierte Hexacarbonylchrom(0) sich in einem kleineren Bereich anreichert und daher leichter durch das als Hilfsdampfphase fungierende *n*-Heptan wieder in die Reaktionsmischung gelangt.

²⁹⁷ W. Strohmeier *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2490.

²⁹⁸ E.P. Kündig, V. Desobry, C. Grivet, B. Rudolph, S. Spichiger, *Organometallics* **1987**, 6, 1173; E.O. Fischer, H.P. Fritz, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 121; V. Desobry, E.P. Kündig, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 1288.

Als Lösungsmittel dient ein Gemisch aus Di-*n*-butylether, *n*-Heptan und Tetrahydrofuran im Verhältnis von 30 : 5 : 1. Der Di-*n*-butylether bietet den Vorteil des koordinativen Lösungsmittels, wie auch einen Siedepunktsbereich von 141-143 °C, der damit weit unter der Zersetzungstemperatur des Tricarbonylchromaren-Komplexes liegt und trotzdem für eine genügend starke CO-Abspaltung sorgt. Das *n*-Heptan dient als *Hilfsdampfphase*, die das hochsublimierte Hexacarbonylchrom wieder in das Reaktionsgemisch zurückwäscht. Die Lewisbase Tetrahydrofuran stabilisiert die freien Koordinationsstellen am Chrom²⁹⁹ im Übertragungsschritt vom Hexacarbonylchrom zum resultierenden Aren-Komplex. Man erhält die gewünschte Verbindung in 73 %iger Ausbeute.

5.3.2.2 Präparative Ergebnisse



Schema 78 : Darstellung von 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Naphthalentricarbonylchrom(0), Kündig's-Reagenz **97**.

In einem Seithalskolben mit Liebigkühler werden Naphthalen und Hexacarbonylchrom(0) in einem Lösungsmittelgemisch aus Di-*n*-butylether, *n*-Heptan, Tetrahydrofuran im Verhältnis 30 : 5 : 1 gelöst und durch drei Entgasungszyklen (*freeze, pump and thaw*) sorgfältig von Sauerstoff befreit. Anschließend erwärmt man 8.5 Stunden unter Rückfluß und arbeitet säulenchromatographisch auf. Nach Kristallisation aus Benzol/ *n*-Heptan erhält man das Produkt **97** in 73 % Ausbeute in Form oranger Kristalle.

²⁹⁹ E.P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, G. Bernardinelli *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 183; M. Uemura, T. Kobayashi, K. Isobe, T. Minami, Y. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2859; S. Top, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 182, 381; C.A.L. Mahaffy, P.L., Pauson *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 154; W.P. Anderson, N. Hsu, C.W. Stanger, Jr. Und B. Munson, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 69, 249.

5.3.2.3 Spektroskopie

Das IR-Spektrum von **97** zeigt die für ein Tricarbonylchrom-Fragment charakteristischen Banden bei 1976 (A_1), 1916 und 1902 (E) cm^{-1} . Im Massenspektrum findet man den Molekülionenpeak mit 68 % und kann die Abspaltung der drei CO-Liganden und des kompletten Tricarbonylchrom(0)-Fragmentes beobachten.

5.4 Darstellung von **4a,5,5a,17a,18,18a- η^6 -Tricarbonyl[-7,16-diacetoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen]chrom(0) 96** und **1,2,3,4,4a,18a,8a,9,9a,13a,14,14a-Bis- η^6 -tricarbonyl[-7,16-diacetoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen]chrom(0) 98**

5.4.1 Vorbemerkungen

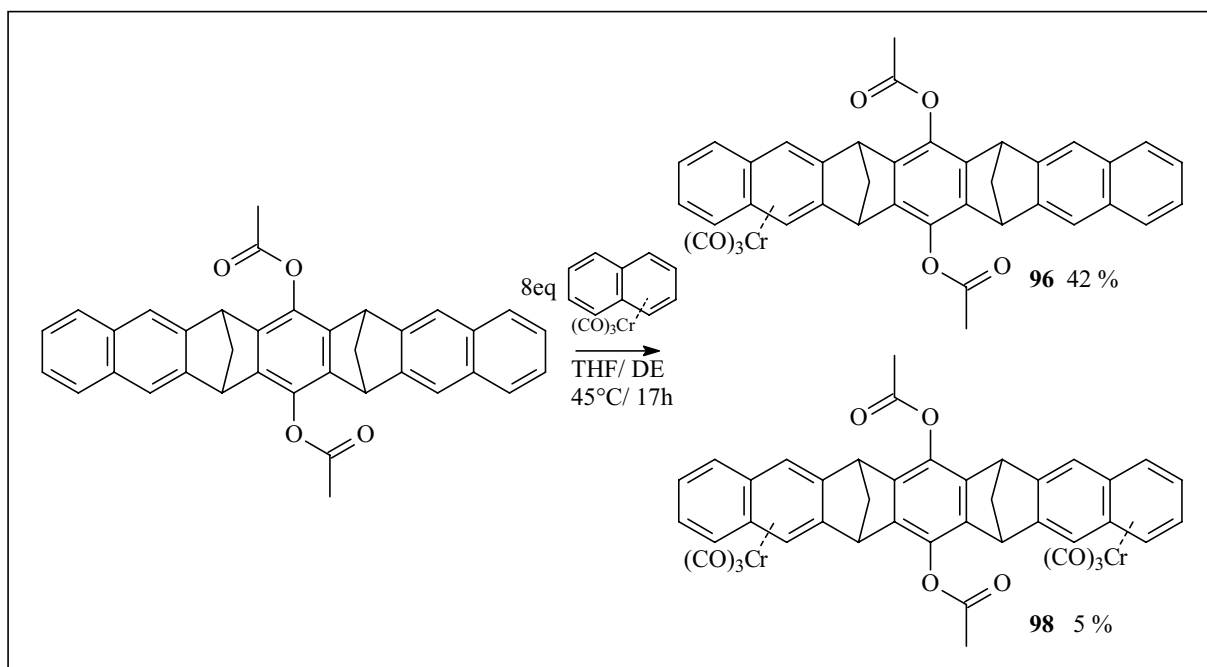
Die Darstellung des Komplexes erfolgt in Anlehnung an die von *Kündig et al.* ausgearbeitete Synthese. Bei der Wahl des Lösungsmittelgemischs wurde die in der Literatur beschriebenen Erfahrungen zugrundegelegt.³⁰⁰ *Taylor et al.*³⁰¹ zeigten, daß die Gegenwart der Lewisbasen Tetrahydrofuran und Diethylether den intermolekularen Austausch des Tricarbonylchromfragmentes zwischen Arenen unterstützt. Auf diese Weise ist es möglich den Transfer des Tricarbonylchromfragmentes bereits bei milden Bedingungen durchzuführen, unter denen eine anschließende haptotrope Wanderung nahezu vollständig ausgeschlossen werden kann. *M. Cais* berichtet von einer Übertragung, in einem Gemisch aus 90 % Benzen und 10 % Tetrahydrofuran, die bereits bei Raumtemperatur statt findet.³⁰²

³⁰⁰ D.E.F. Gracey, W.R. Jackson, C.H. McMullen, N. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1969**, 13, 339; C.A.L. Mahaffy, P.L. Pauson, *J. Chem. Res. Synop.* **1979**, 126; C.A.L. Mahaffy, P.L. Pauson, *J. Chem. Res.*, Miniprint, **1979**, 1752; Y. Eden, D. Fraenkel, M. Cais, E.A. Halevi, *Israel J. Chem.*, **1977**, 15, 223; M. Cais, D. Fraenkel, K. Weidenbaum, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, 16, 27.

³⁰¹ T.G. Taylor, K.J. Stewart, *Organometallics* **1984**, 3, 325; T.G. Taylor, K.J. Stewart, M.J. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4445; T.G. Taylor, K.J. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6977.

³⁰² G. Yagupski, M. Cais, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 12, L27.

5.4.2 Präparative Ergebnisse



Schema 79 : Darstellung von $4a,5,5a,17a,18,18a-\eta^6$ -Tricarbonyl[-7,16-diacetoxy-($6\alpha,8\alpha,15\alpha,17\alpha$)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen]-chrom(0) **96** und 1,2,3,4,4a,18a,8a,9,9a,13a,14,14a-Bis- η^6 -tricarbonyl[-7,16-diacetoxy-($6\alpha,8\alpha,15\alpha,17\alpha$)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen]chrom(0) **98**.

In einem Seithalskolben mit Liebigkühler wird die Klammer **95** mit 8 Äquivalenten *Kündigs*-Reagenz **97** in einem Lösungsmittelgemisch aus Tetrahydrofuran und Diethylether im Verhältnis 5 : 1 gelöst und durch drei Entgasungszyklen (*freeze, pump and thaw*) sorgfältig von Sauerstoffresten befreit. Man erwärmt 17 Stunden auf 45 °C und arbeitet säulenchromatographisch auf. Man erhält den Komplex **96** in 42 % Ausbeute in Form eines orangen Feststoffs und den Bistriscarbonylchromkomplex **98** als Mischfraktion mit dem Monokomplex **96** in geschätzten 5 % Ausbeute.

5.4.3 **4a,5,5a,17a,18,18a- η^6 -Tricarbonyl[-7,16-diacetoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen]chrom(0) **96****

5.4.3.1 **IR-Spektroskopie**

Das IR-Spektrum zeigt im Bereich der Carbonylgruppen das charakteristische Muster eines Tricarbonylchrom-Komplexes. Man findet die A_1 -Bande bei 1969 cm^{-1} und die E-Bande bei 1896 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1906 cm^{-1} .

5.4.3.2 **NMR-Spektroskopie**

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Protonenresonanzen am C5 und C18 des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierten aromatischen Systems der Klammer **96**, die in Analogie zu Naphthalen-Chromtricarbonyl-Komplexen eine Hochfeldverschiebung erfahren, als Singulett bei 5.07 ppm. Dieses zeigt, daß das Tricarbonylchrom-Fragment auf das an die norbonadienanellierte Seite des Naphthylgerüsts übertragen wurde. Da das äußere Proton der Methanogruppe (C19) bei 2.60 ppm keine Tieffeldverschiebung durch den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe des Tricarbonylchrom-Fragmentes erfährt, läßt sich daraus folgern, daß die Koordination an der konkaven Seite der Klammer erfolgte. Die Protonen an C6 bzw. C17 erfahren ebenfalls keine Veränderung im Wert der Verschiebung, was allerdings nicht ungewöhnlich ist, da der Einfluß des Tricarbonylchrom-Fragmentes auf Alkylsubstituenten nur gering ist.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man die Signale der Tricarbonylchromgruppe bei einer Verschiebung von 232.9 ppm. Die Signale der Kohlenstoffatome des an das Norbonadien anellierten Naphthalens sind hochfeldverschoben und erscheinen bei 120.4 ppm (4a und 18a), die CH-Atome bei 91.7 ppm und bei 130.9 ppm (5 und 18). Auch hier detektiert man keinen Anisotropieeffekt der Carbonylliganden, der eine Tieffeldverschiebung bewirken würde, auf das Kohlenstoffatom der Methanogruppe (C19), was die oben erwähnten Theorie, der Koordination des Fragments auf der konkaven Seite der Klammer, unterstützt. Auch die Verschiebung der ipso-ständigen CH-Gruppen verändert sich durch die Koordination des Tricarbonylchrom-Fragments nicht.

5.4.3.3 Massenspektrometrie

Im FAB-Massenspektrum findet man den Molekülionenpeak mit einer Intensität von 32%. Die Abspaltung der drei Carbonylgruppen wird nicht detektiert. Man findet lediglich die Ionen der mit Chrom komplexierten Klammer mit einer Intensität von 18 % bzw. die nicht komplexierte Klammer mit 28 % im Massenspektrum. Das daraufhin folgende Spektrum entspricht weitgehend dem der unkomplexierten Klammer. So findet man auch die Abspaltung der beiden Acetylgruppen.

5.4.3.4 HPLC-Untersuchung

Bei Betreiben des UV/ VIS-Detektors der HPLC bei einer Wellenlänge von 366 nm weist das Chromatogramm nur eine Verbindung mit einer Retentionszeit von 9.29 Minuten auf. Vergleiche mit analogen Systemen zeigen ein ähnliches Absorptionsspektrum innerhalb dieses Wellenlängenbereiches, so daß man daraus schließen kann, daß man die reine Verbindung betrachtet und kein Isomerengemisch. Der Chiralizer der HPLC zeigt wie zu erwarten keine optische Aktivität der betrachteten Klammer an.

5.4.4 1,2,3,4,4a,18a,8a,9,9a,13a,14,14a-Bis- η^6 -tricarbonyl[-7,16-diacetoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen]chrom(0) 98

5.4.4.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum entspricht dem der monokomplexierten Verbindung, die als Hauptverunreinigung vorliegt. Es zeigt im Bereich der Carbonylgruppen das charakteristische Muster der Banden eines Tricarbonylchromfragmentes. Man findet die A₁-Bande bei 1969 cm⁻¹ und die E-Bande bei 1896 cm⁻¹ mit einer Schulter bei 1906 cm⁻¹.

5.4.4.2 NMR-Spektroskopie

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Protonenresonanzen der komplexierten Aromaten hochfeldverschoben. So findet man H1 und H4 bei 5.29 und H2 und H3 bei 5.10 ppm. Die Signale sind aufgrund paramagnetischer Verunreinigung stark verbreitert und ist daher eine Ermittlung der Kopplungskonstanten nicht möglich. Die Signale der Protonen H9 und H14 findet man mit einer Verschiebung von 5.02 ppm teilweise überlagert von denen der monokomplexierten Klammer. Wie bei der monokomplexierten Klammer erfährt das äußere Proton am C20 auch hier keinen Hochfeldshift, was den Schluß nahe legt, daß auch in diesem Fall die Koordination des Tricarbonylchromfragmentes auf der konkaven Seite der Klammer erfolgte. Die aromatischen Protonen werden durch die der monokomplexierten bzw. nicht komplexierten Klammer überlagert und können daher nicht zugeordnet werden.

Das ^{13}C -Spektrum zeigt die 2 Signale der beiden Tricarbonylchrom(0)-Fragmente bei 233.61 und 233.60 ppm. Man findet im Vergleich zu dem Spektrum des Monokomplexes auch die hochfeldverschobenen Signale des an dem nicht substituierten Aromaten komplexierten Naphthalens. Die Signale von C4, C3, C2 und C1 treten im Bereich von 106.3 bis 99.7 ppm, die von C4a und C18a bei 122.5 bis 121.5 ppm auf. Die Verschiebung der hochfeldverschobenen Kohlenstoffatome des inneren komplexierten Ringes des Naphthalens treten bei 91.7, 91.4 (C9 und C14), 130.5 (C8a und C14a) bzw. 122.5 bis 121.5 (C9a und C13a) auf.

5.4.4.3 Massenspektrometrie

Im FAB-Massenspektrum des Biskomplexes **98** wird der Molekülionenpeak auch nach mehreren Versuchen nicht detektiert. Man findet jedoch in geringer Intensität ein Fragment nach Abspaltung zweier CO-Liganden. Im weiteren Verlauf der Fragmentierung werden vier CO-Liganden und zwei Chromatome abgespalten.

5.5 Diskussion

Die Übertragung des Tricarbonylchromfragmentes auf die Klammer **95** zu dem Komplex **96** verläuft relativ schnell und in zufriedenstellender Ausbeute. Durch Verlängerung der

Reaktionszeit und Modifikation des Lösungsmittelgemisches ist es durchaus möglich, die Ausbeute noch zu optimieren. Die spektroskopische Untersuchung weist darauf hin, daß die Übertragung auf die konkave Seite, auf den höher substituierten inneren Ring des Naphthylgerüsts der Klammer erfolgt. Die eindeutige Struktur ließe sich nur durch eine Röntgenstruktur beweisen. Die Annahme deckt sich mit den oben aufgestellten Erwartungen. Die Erklärung findet sich zum Teil darin, daß die konkave Seite der Klammer elektronenreicher und weniger für den sterisch anspruchsvollen Übertragungsschritt durch das *Kündigs*-Reagenz gehindert ist. Es ist trotzdem bemerkenswert, daß die Komplexierung an dieser Stelle des Systems stattfindet. Beobachtungen bei der Synthese von unterschiedlich substituierten Naphthalenen hätten ein Regioisomerengemisch erwarten lassen.³⁰³

Der als Nebenprodukt entstandene Bistricarbonylchrom-Komplex kann nicht in Reinform isoliert werden. Die Ausbeute kann mit geschätzten 5 % angegeben werden. Die Zuordnung der Signale erfolgt durch Ausschluß über den Vergleich mit den Spektren des monokomplexierten Heptacens **96**, welches die Signale im aromatischen und teilweise im aliphatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums überlagert. So kann der Nachweis in erster Linie nur durch das Massenspektrum erbracht werden. Die NMR-Spektroskopie unterstützt diesen lediglich.

Die Untersuchung der chirooptischen Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen, die Kristallisation, sowie die Röntgenstrukturanalyse steht noch aus.

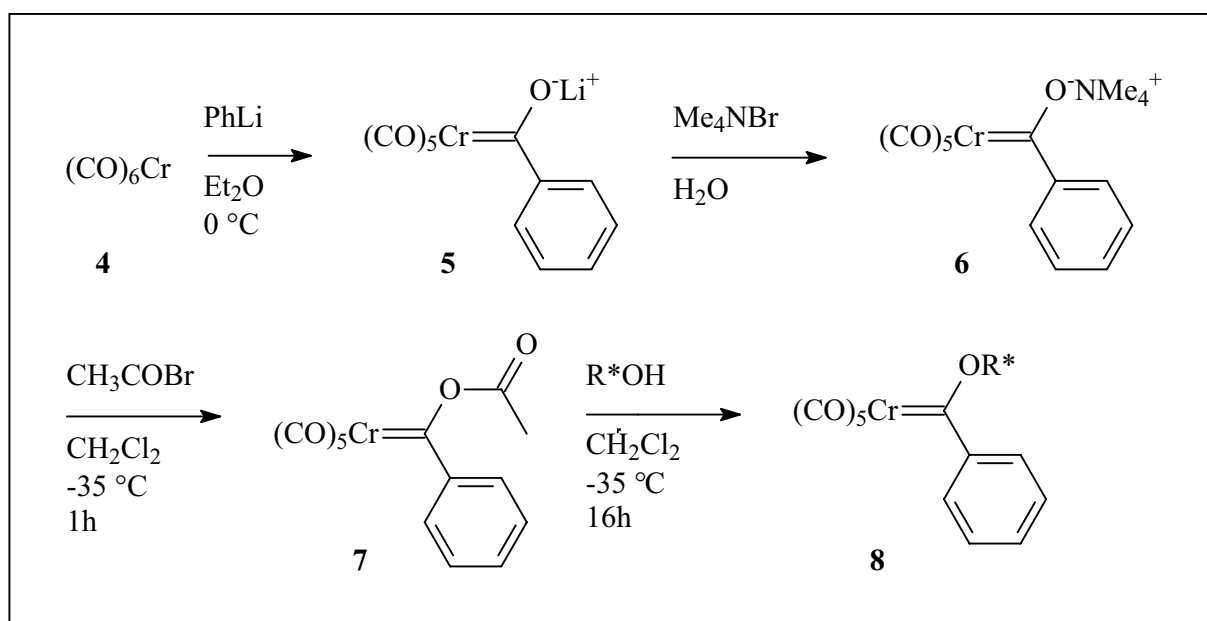
³⁰³ U.K. Rein, P.M. Treichel, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 853; J.M. Greenwood, H. Veening, B.P. Willeford, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 345; Y.F. Oprunenko, N.G. Akhmedov, D.N. Laikov, S.G. Malyugina, V.I. Mstislavsky, V.A. Roznyatovsky, Y.A. Ustynyuk, N.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *583*, 136.

D Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die stereodifferenzierte Darstellung von axial chiralen Biarylen über die [3+2+1]-Benzanellierung mit optisch aktiven Alkoxy-carbenkomplexen. Sie gliedert sich in fünf Kapitel.

Im ersten Kapitel wird die Synthese optisch aktiver Alkoxy-carbenkomplexe beschrieben. Die phenylsubstituierten Alkoxy-carbenkomplexe **1** – **3** und **9** werden dargestellt, deren Alkoxy-substituenten sich von chiralen Alkoholen der Klasse der Terpene und von Alkoholen mit räumlich unterschiedlich großen Resten ableiten.

Ihre Darstellung gelingt nach *L.S. Hegedus* in einer Acylierungs-/ Alkoholyse-Sequenz, ausgehend von Tetramethylammoniumacetylchromat **6** in Ausbeuten zwischen 63 und 82 % (Schema 80).



Schema 80 : Syntheseroute zur Darstellung optisch aktiver Alkoxy-carbenkomplexe.

Die eigentliche Schwachstelle der Syntheseroute ist die Alkoholyse bzw. die thermisch Labilität des Acetoxycarben-Komplexes **7**. Durch Optimierung der Reaktionsführung mittels Temperaturkontrolle konnten die zuvor erzielten Ausbeuten entscheidend verbessert werden (Tab.: 22).

Auf die gleiche Weise werden die 2-Propenyl- und 3-Thienyl-Alkoxy-carbenkomplexe **12**, **14**–**16** in Ausbeuten von 27 – 45 % synthetisiert. Auch hier gelang es, die Ausbeuten entscheidend zu verbessern.

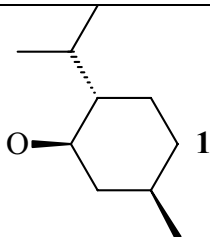
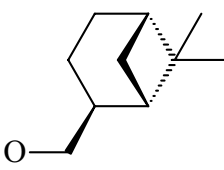
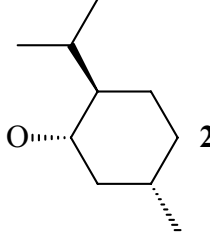
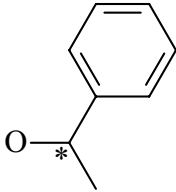
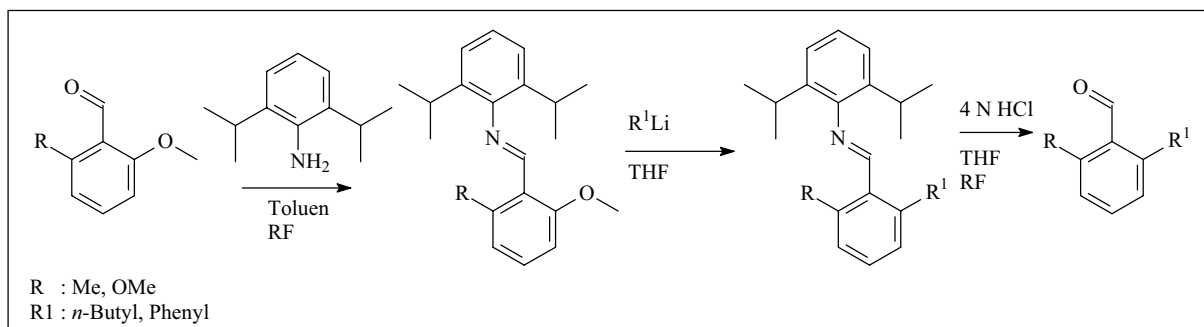
OR*	AUSBEUTE	OR*	AUSBEUTE
 <p>1</p> <p>(-)-Menthyl alcohol</p>	74 %	 <p>3</p> <p>(-)-Myrtenol</p>	73 %
 <p>2</p> <p>(+)-Menthyl alcohol</p>	82 %	 <p>9</p> <p>1-Phenyl-1-ethanol</p>	63 %

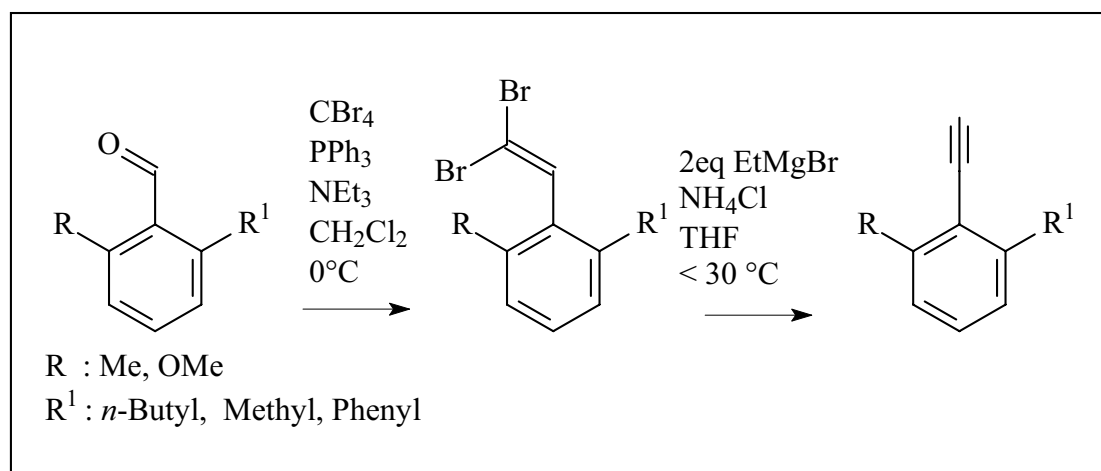
Tabelle 22 : Synthetisierte Alkoxy-carbenkomplexe **1-3** und **9**.

Das zweite Kapitel beinhaltet die Synthese der eingesetzten Alkine. Hier stellt sich die Problematik, ein hochfunktionalisiertes Alkin, mit unterschiedlichen sterisch anspruchsvollen Resten in den *ortho*-Positionen des Arylsubstituenten zu erhalten, welches dennoch unter milden Bedingungen eine Anellierungsreaktion eingeht. Weiterhin stellt sich der Anspruch, daß die *ortho*-ständigen Reste des Arylsubstituenten des Alkins differieren. Synthesen mittels Palladium-vermittelter Kupplung liefern aufgrund der sterischen Hinderung und des Elektronenreichtums des entsprechenden Arylhalogenids nur schlechte Ausbeuten bei langen Reaktionszeiten.

Der Zugang zu den Bis-*ortho*-substituierten Benzaldehyden, welche eine anschließende Corey-Fuchs-Synthese zum Aufbau der Alkinfunktionalität ermöglicht, gelingt über die Syntheseroute nach Flippin *et al.* in Ausbeuten von 69-83 % (Schema 81).



Schema 81 : Syntheseroute Flippin zur Darstellung der Alkine **19**, **20** und **22-24**.



Schema 82 : Aufbau der Alkinfunktionalität über die modifizierte Corey-Fuchs-Synthese.

Es handelt sich um eine selektive Additions-Eliminierungsreaktion, die ein nahezu beliebiges Substitutionsmuster erlaubt. Der Aufbau der Alkinfunktionalität gelingt anschließend über eine modifizierte *Corey-Fuchs-Synthese* (Schema 82). Über die von *R.D. Gandour* beschriebenen Route gelingt die Synthese der Alkine **17**, **18** und **21**.

Im dritten Kapitel wird die Benzanellierung der optisch aktiven Alkoxy-carbenkomplexe mit den neu synthetisierten Alkinen behandelt. Der optisch aktive Alkoxy-substituent des Carbenkomplexes soll im Verlauf der Synthese die Ausbildung der axialen Chiralität des entstehenden Biaryls sowie die Koordination des Tricarbonylchromfragmentes steuern.

Die Anellierung der Phenyl(alkoxy)carbenkomplexe mit den naphthylsubstituierten Alkinen findet wenn überhaupt, dann nur in unbefriedigenden Ausbeuten von 13-34 % statt. Die resultierenden Komplexe zeichnen sich durch thermische Labilität aus, was eine spektroskopische Untersuchung erschwert. Die Isopropenylden-Komplexe anellieren unter milderer Bedingungen und liefern Ausbeuten bis 58 %. Dadurch eröffnet sich ein Zugang zu Anellierungsprodukten, die mittels Phenyl(alkoxy)carbenkomplexen nicht zugänglich sind. Bei den eingesetzten Systemen werden im Verlauf der Anellierung allerdings keine Selektivitäten beobachtet.

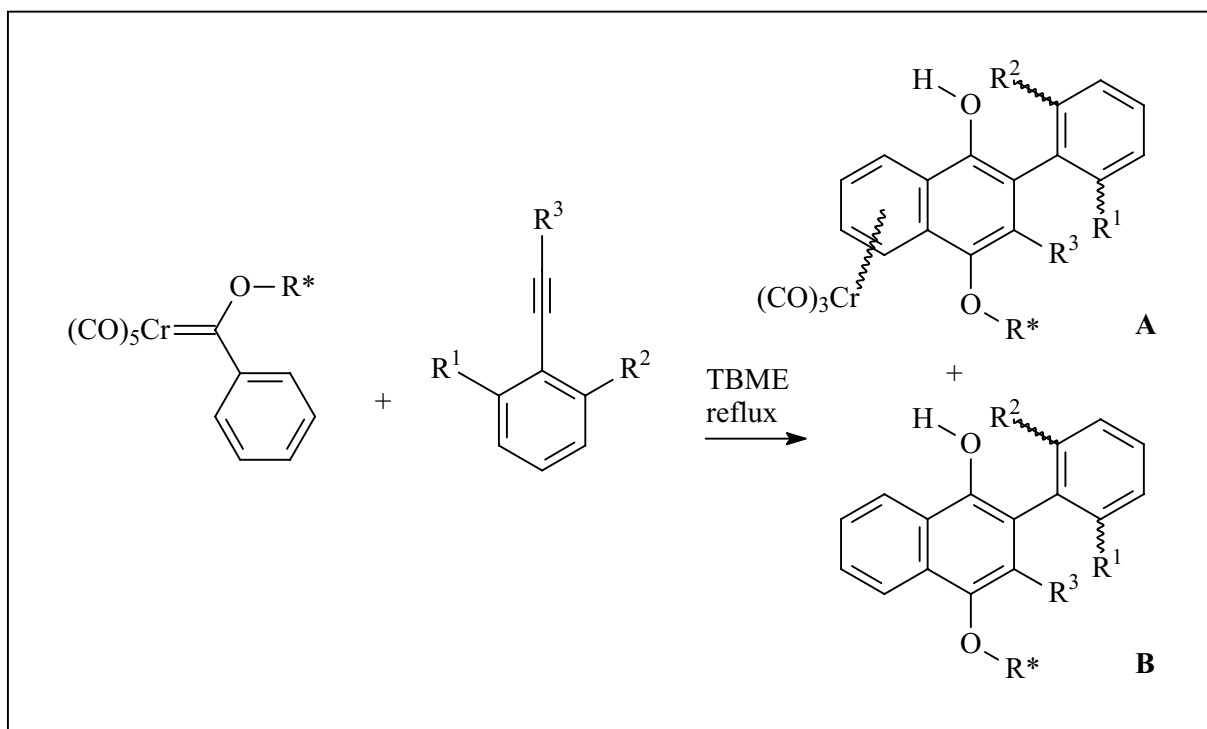
Bei dem Wechsel von naphthylsubstituierten auf phenylsubstituierte Alkine erhält man wesentlich stabilere Anellierungsprodukte.

Die Anellierungen mit dem Menthylloxycarbenkomplexen liefern Selektivitäten, die denen bei den Untersuchungen durch *C. Stinner* beobachteten Selektivitäten, bezüglich der Koordination des Tricarbonylchrom-Fragmentes an das entstandene Hydrochinon, entsprechen. Eine Induktion des chiralen Alkoxy-substituenten bzgl. der axialen Chiralität kann nicht detektiert werden.

Aufgrund zweier potentiell entgegengesetzter selektiver Effekte, die Induktion durch den chiralen Alkoxy substituenten sowie durch das koordinierende Tricarbonylchrom-Fragment, ist es möglich, daß die Benzanellierung, wenn überhaupt, dann nur mit geringen Diastereoselektivitäten verläuft. Es ist daher dann weiter anzunehmen, daß das System in den beiden diastereomeren Übergangszuständen nahezu gleich stark sterisch benachteiligt wird, obwohl die Ausrichtung der *ortho*-Substituenten des Arylrestes des insertierten Alkins bereits vor Bildung der Ketenspezies auf der η^4 -koordinierten Spezies des angenommenen Reaktionsmechanismus der [3+2+1]-Benzanellierung erfolgen kann.

So könnte sich erklären lassen, weshalb die Koordination des Tricarbonylchromfragmentes keine Auswirkung auf die Ausrichtung der Substituenten des Alkins besitzt, die planare Chiralität also nicht die axiale beeinflußt.

In manchen Fällen kann sogar davon ausgegangen werden, daß der sterische Anspruch der Substituenten des ehemaligen Alkins eine Auswirkung auf die Koordination des Tricarbonylchromfragmentes besitzt. Dieses würde erläutern, warum die nach den Untersuchungen von C. Stinner festgestellten Diastereoselektivitäten bzgl. der Koordination des Tricarbonylchrom-Fragmentes an das entstandene Hydrochinon nur an Systemen reproduziert werden kann, die sterisch nur wenig anspruchsvolle vom eingesetzten Alkin eingebrachte Substituenten besitzen.



Schema 83 : Anellierung mit den Alkinen 19, 20 und 22-25.

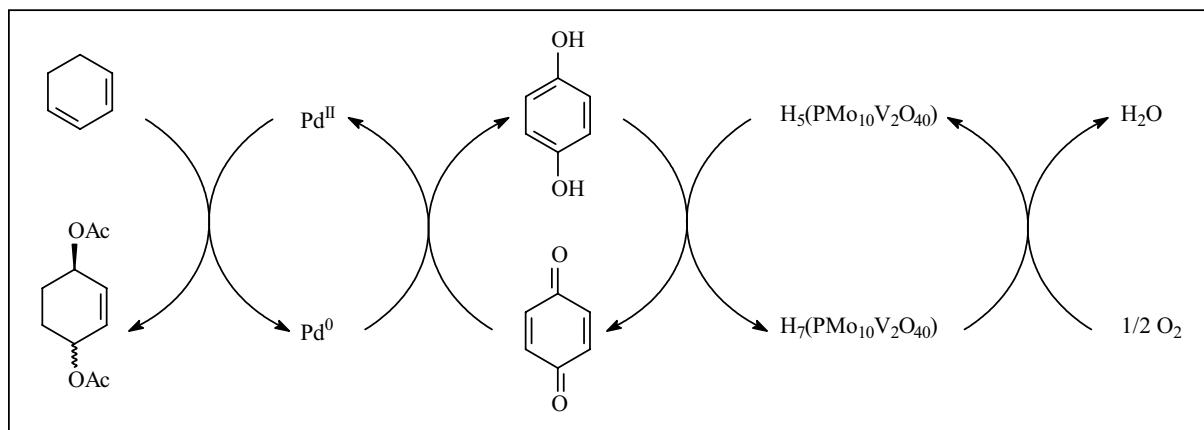
Mit dem eingesetzte Myrtanylsubstituenten, der durch die zusätzliche Methylengruppe am Brückensauerstoffatom mehr Freiheitsgrade besitzt, wird trotz des hohen sterischen Anspruchs weder bezüglich der Koordination des Tricarbonylchromfragmentes noch für die axiale Chiralität eine Selektivität beobachtet.

Die mit den Alkinen **19**, **20** und **22-25** erhaltenen Anellierungsprodukte besitzen eine Atropisomerisierungsbarriere, die energetisch über der Zersetzungsenergie liegt und somit nicht bestimmt werden kann (Schema 83).

Das vierte Kapitel beschäftigt sich mit den Anwendungen, die die aus den Anellierungen resultierenden axial-chiralen Chinone in der Katalyse finden.

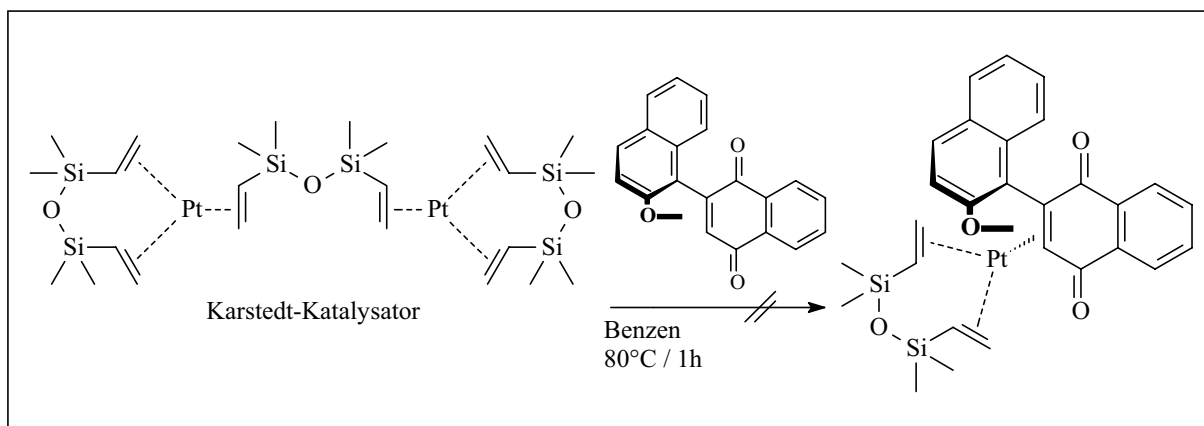
Sie besitzen als Liganden und Elektronentransfermediatoren in der metallorganischen Katalyse eine bedeutende Rolle. Exemplarisch wird in diesem Kapitel die Palladium-katalysierte Oxidation von Olefinen und 1,3-Dienen, die Platin(0)-katalysierte Hydrosilylierung von Olefinen und Alkinen und die Nickel(II)-katalysierte Polymerisation von Olefinen untersucht.

Es konnte gezeigt werden, daß das Chinon **93** als Mediator für die Regeneration von Pd(0) zu Pd(II) genutzt werden kann. Es wurde ein „Triple“-Katalyse-System verwendet, dessen Regeneration durch Sauerstoff erfolgt (Schema 84). Es wurde angestrebt, die katalytische Oxidation von Cyclohexen stereoselektiv zu gestalten. Die Oxidation verläuft bei achiralen Chinonen mit einer *cis*-/ *trans*-Selektivität von 1 : 4. Da das eingesetzte Chinon **93** im Komplex allerdings racemisch vorliegt, erhält man lediglich eine Aussage über den Einfluß des Chinons auf die Selektivität. Man beobachtet ein *cis*-/ *trans*-Verhältnis von nur noch 1 : 2 bei vergleichbaren Ausbeuten. Dieses impliziert, daß hier eine Reduktion der Selektivität stattgefunden hat, was eine entgegengerichtete Induktion durch das Chinon **93** nahe legt. Eine Untersuchung mit enantiomerenreinen axial-chiralen Chinonen ist demnach von großem Interesse.



Schema 84 : „Triple“-Katalyse in der Palladium-katalysierten Oxidation von 1,3-Cyclohexadien

Eine weitere Anwendung finden Chinone als Liganden in Pt-katalysierten Hydrosilylierungsreaktionen, in denen der *Karstedt*-Ligand durch ein Chinon ersetzt wird. Dieses führte zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um bis zu 300 %. Im Rahmen dieser Arbeit kann nur der Versuch unternommen werden, diese hohe Reaktionsgeschwindigkeit mit einer chiralen Induktion zu kombinieren und so eine elegante Methode zur stereoselektiven Hydrosilylierung zu etablieren. Eine Synthese des modifizierten *Karstedt*-Katalysators mit Chinon **93** gelingt jedoch nicht (Schema 85).



Schema 85 : Syntheseroute zur Darstellung des modifizierten *Karstedt*-Katalysators.

Darüber hinaus wurde angestrebt, einen neuen Liganden für die Nickel-katalysierte Oligo- bzw. - Polymerisation von Ethen zu erhalten. Die dargestellten Chinone **68** und **93** sollten sich leicht in ein *Schönberg*-Addukt überführen lassen, welches anschließend als anionischer Ligand eines Ylid-stabilisierten *Shoep*-Katalysators Anwendung findet (Abb.: 32). Die Darstellung dieser Addukte mit den Chinonen gelingt jedoch nicht (Schema 86). Dieses

könnte allerdings aus der sterischen Überfrachtung resultieren, weniger räumlich anspruchsvolle Phosphine führen möglicherweise zu dem gewünschten Produkt.

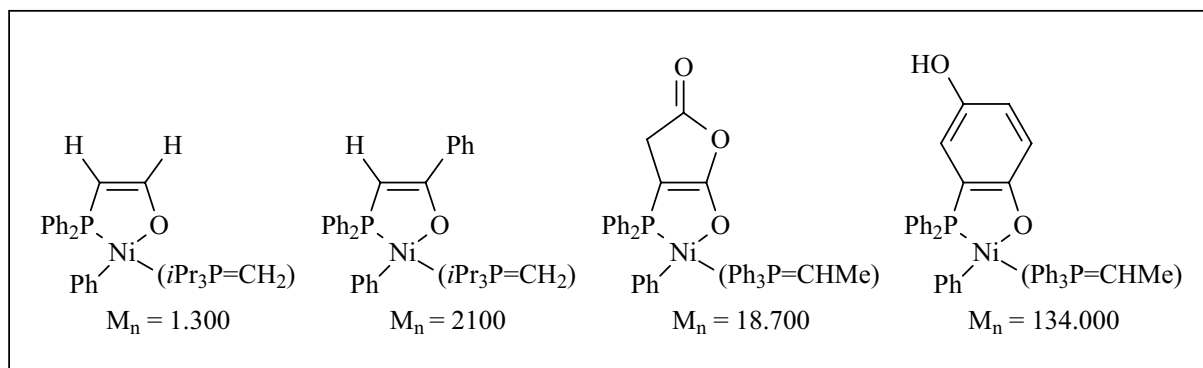
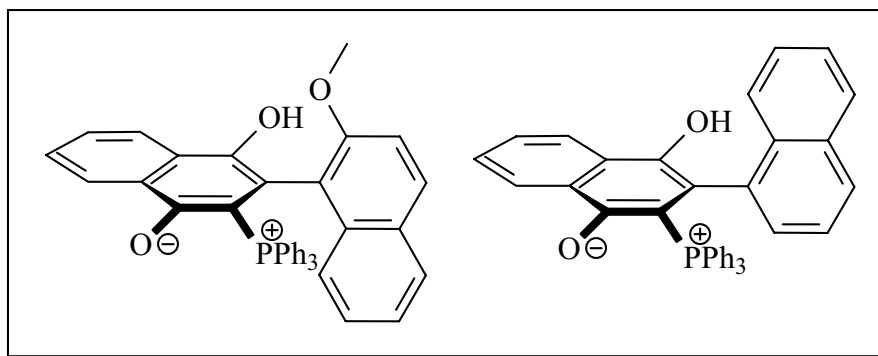


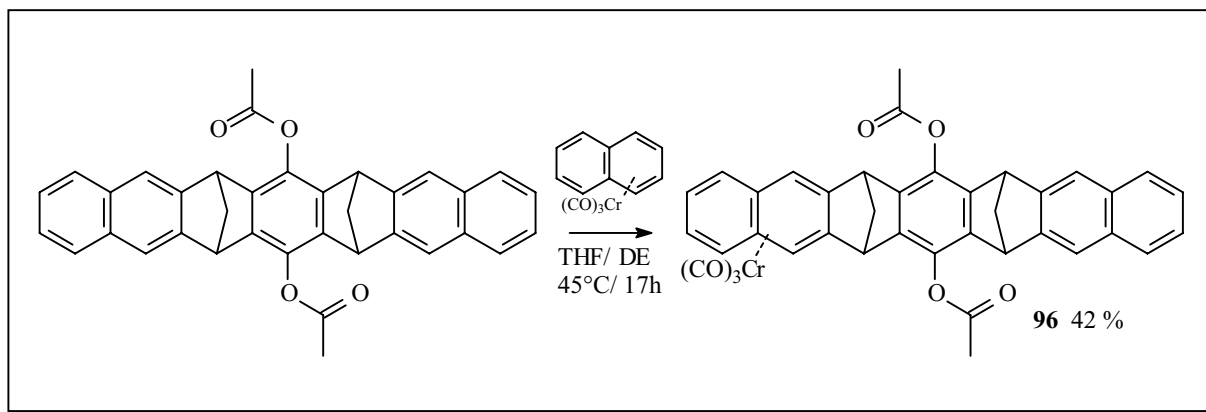
Abb. 32 : Verschiedene Ylid-stabilisierte SHOP-Katalysatoren



Schema 86 : Mögliche Schönberg-Addukte der Chinone **68** und **93**.

Prinzipiell sollte der Gedanke, axial-chirale Chinone in der Katalyse einzusetzen, weiter verfolgt werden, da zum einem die Komplexchemie sowie die katalytische Aktivität dieser Verbindungen noch unzureichend untersucht worden ist, und sie zum anderen durch ihre Nähe zum Reaktionszentrum ein großes Potential beinhalten.

Das fünfte und letzte Kapitel beschäftigt sich mit der selektiven Komplexierung einer von F.-G. Klärner dargestellten molekularen Klammer, welche als synthetische Rezeptoren eingesetzt werden können. Es findet eine Diskussion mehrerer Verfahren zur Übertragung eines Tricarbonylchromfragmentes statt. Die Synthese der komplexierten Klammer gelingt mittels Übertragung des Tricarbonylchromfragmentes durch das *Kündig*-Reagenz **97** auf die konkave und elektronenreichere Seite der Klammer **95** in Ausbeuten von 42 % (Abb.:32).



Schema 87 : Synthetisierte komplexierte molekulare Pinzette **96**.

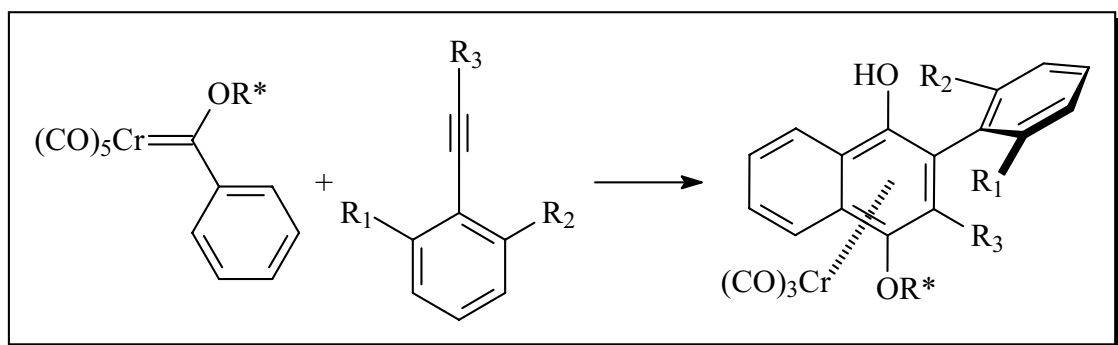
Bemerkenswert ist hier, daß die theoretischen Berechnungen über die elektrostatischen Potentialflächen, die von *F. Diederich* durchgeführt wurden, und der hier gefundene experimentelle Befund sich übereinstimmend ergänzen.

Das synthetische Potential der chrominduzierten [3+2+1]-Benzanellierung, welches im Aufbau hochfunktionalisierter Tricarbonylchrom-komplexierter Hydro- und Naphthohydrochinone liegt, wird hier deutlich erweitert.

Weiterhin erhält man einen tiefen Einblick in die Sensibilität der Reaktion bezüglich einer sterischen Überfrachtung und weiterer Reaktionsparameter wie Reaktionstemperatur, -zeit und -lösungsmittel.

Mit der Anellierung der vorgestellten optisch aktiven Alkoxy-carbenkomplexe eröffnet sich ein Zugang zu nahezu isomerenreinen Tricarbonylchrom-Komplexen und somit auch zu stereoselektiven Folgereaktionen, wie die bereits beschriebene Suzuki-Kupplung. Die, wenn auch im Isomerenverhältnis von 1 : 1, erhaltenen hochfunktionalisierten Biaryle sind generell als chirale Liganden in der asymmetrischen Katalyse von großem Interesse.

Sie beinhalten die stereogenen Merkmale der axialen, planaren und zentralen Chiralität (Schema 88).



Schema 88: *Synthese eines Tricarbonylchrom-Komplexes, der die stereogenen Elemente planarer, axialer und zentraler Chiralität vereint.*

E Experimenteller Teil

1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sofern nicht anders beschrieben werden sämtliche Arbeiten, an denen metallorganische Reagenzien beteiligt sind, in absoluten Lösungsmitteln und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit Argon als Inertgas ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel werden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet (Petrolether (40/60) und Benzol über Lithiumaluminiumhydrid; Dichlormethan, *n*-Hexan, *tert*.-Butylmethylether, Di-*n*-butylether über Calciumhydrid; Diethylether und Toluol über Natrium; Aceton über Phosphorpentoxid und Tetrahydrofuran über Kalium), destilliert, mit Argon gesättigt und über ausgeheiztem Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Flüssigkeiten werden vor Gebrauch in drei Entgasungszyklen (*freeze, pump and thaw*) von Sauerstoff befreit und mit Argon gesättigt. Unter Petrolether wird stets Petrolether 40-60 verstanden.

2 Chromatographische Verfahren

Die dargestellten Verbindungen werden mittels Säulenchromatographie an Kieselgel der Fa. Merck (Typ 60, Korngröße 0.063-0.200 mm) oder an Kieselgel der Fa. Macherey-Nagel (Typ 60, Korngröße 0.015-0.025 mm) gereinigt. Das Kieselgel zur Chromatographie metallorganischer Verbindungen wird im Hochvakuum von Sauerstoff befreit und unter Argon aufbewahrt. Dünnschichtchromatogramme werden an Karten aus Kieselgel auf Alufolie der Fa. Merck (Typ 60 F₂₅₄) entwickelt.

3 Analytik

3.1 Elementaranalysen (EA)

Die Verbrennungsanalysen werden an einem Gerät des Typs CHN-Rapid Elementaranalysator der Fa. Heraeus, sowie an einem Gerät vom Typ Vario EL der Fa. Elementar Analysesysteme GmbH in der mikroanalytischen Abteilung des Kekulé-Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn durchgeführt.

3.2 GC-MS-Analysen

Die GC-MS-Analysen werden an einem 5890 Series II-Gaschromatographen (FS-Kapillarsäule, HP-1, MS, 12 m x 0.2 mm) mit nachgeschalteten 5972 Series Mass Selective Detector der Fa. Hewlett-Packard durchgeführt. Soweit nicht anders beschrieben, wird ein Temperaturprogramm mit einer konstanten Heizrate von 20 °C/Min mit einer Starttemperatur von 70 °C und einer Endtemperatur von 280 °C verwendet.

3.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die analytische und präparative Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) wird mit einem System der Fa. Knauer, bestehend aus HPLC-Interface Box, Injektionsventil A0258, zwei Pumpen vom Typ HPLC Pump 64 und Variable Wavelength Detector, durchgeführt. Die Steuerung der Anlage und die Auswertung der Daten erfolgt mit dem Programm Eurochrom 2000 für DOS und Windows. Für die Trennung werden eine analytische Säule vom Typ Eurosher (4 x 250 mm) der Fa. Knauer und eine präparative Säule (16 x 250 mm) gleichen Typs verwendet. Beide Säulen sind mit Kieselgel der Fa. Eurosphere 100 (5µm Teilchengröße) gepackt.

3.4 IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Infrarot-Spektren erfolgt an einem FT-IR-Spektrometer Magna 550 der Fa. Nicolet. Metallorganische Substanzen werden in Lösung in NaCl-Küvetten, Feststoffe als KBr-Preßlinge und Flüssigkeiten als Filme zwischen NaCl-Platten vermessen. Zur Charakterisierung der Banden werden folgende Abkürzungen verwendet:

vw: sehr schwach

w: schwach

m: mittel

s: stark

vs: sehr stark

sh: Schulter

3.5 Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Untersuchungen werden in der exzentrischen analytischen Abteilung des Kekulé-Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn durchgeführt. Die Elektronenstoßionisationsspektren (EI-MS) werden mittels eines MS-50 (70 eV) der Fa. Kratos, aufgenommen; mit Perfluorkerosin (PFK) als internem Standard erhält man hochaufgelöste Peaks (HR-MS).

Positiv-Ionen Fast-Atom-Bombardment-Experimente (FAB) werden an einem Concept 1H-Spektrometer der Fa. Kratos durchgeführt. Die relative Intensitäten der Peaks werden in Prozent der Basispeaks angegeben.

3.6 NMR-Spektroskopie

^1H - und ^{13}C -Spektrope werden - soweit nicht anders erwähnt – bei Raumtemperatur an Spektrometern der Typen AM-250, AM-400 und DRX-500 der Firma Bruker durchgeführt.

Für Tief- und Hochtemperaturexperimente wird das DRX-500-Spektrometer verwendet.

Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben. Zur Charakterisierung der Spinmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet:

- s: Singulett
- d: Dublett
- t: Triplett
- q: Quartett
- m: Multiplett
- „t“: Pseudotriplett, etc.
- dd: Dublett von Dubletts, etc.
- n.b.: nicht beobachtet
- br: breit

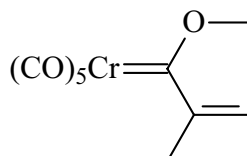
3.7 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden an einem SMP 20-Gerät der Fa. Büchi gemessen. Die angegebenen Werte sind nicht korrigiert.

4 Darstellung der beschriebenen Verbindungen

4.1 Synthese der Alkoxypentacarbonylchromcarbenkomplexe

4.1.1 Pentacarbonyl[methoxy(2-propenyl)carben]chrom(0) 99



25 ml (40 mmol) einer 1.6 molare *tert.*-Butyllithiumlösung in Hexan werden bei -78°C in 80 ml Diethylether vorgelegt und tropfenweise mit 1.60 ml (20 mmol) 2-Brompropen versetzt. Danach wird für drei Stunden bei gleichbleibender Temperatur gerührt, wonach die Reaktionsmischung zu einer auf -78°C vorgekühlten Suspension von 4.40 g (20 mmol) Hexacarbonylchrom(0) in 20 ml Diethylether getropft wird. Das Lösungsmittel wird nach 60 Minuten im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird anschließend bei -50°C in Dichlormethan aufgenommen und mit 5,04 g Trimethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt und über Nacht gerührt, wobei die Reaktionsmischung langsam auf -30°C erwärmt. Nach Filtration über Kieselgel wird so lange mit Dichlormethan gewaschen bis das Filtrat farblos ist. Das Filtrat wird bei ca. -30°C mit 15g Kieselgel versetzt und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde bei -5°C an Kieselgel (Petrolether) gereinigt, wobei das Produkt in Form eines roten Öls erhalten wurde.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CrO}_6$ $M = 276.16 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 2 g (7.2 mmol, 36% d. Th.)

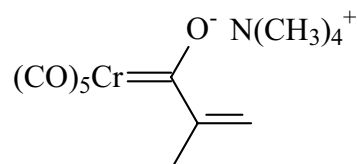
R_f : 0,39 (Petrolether, -5°C)

IR (PE) $\nu[\text{cm}^{-1}]$ (ν_{CO}) = 2063.7 (m, A_1), 1951.9 (vs, E).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) : δ (ppm) = 4.72 (m, br, $\text{C}=\text{CH}_2$, 2 H), 3.65 (s, $-\text{OCH}_3$, 3 H), 1.53 (s, $-\text{CH}_3$, 3 H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) : δ (ppm) = 367.43 (Carben-C), 224.30 (*trans*-CO), 217.40 (*cis*-CO), 130. (=C), 99 (=CH₂), 62 (-OCH₃), 20 (-CH₃).

4.1.2 Pentacarbonyl-[tetramethylammonium-(2-propenyl)carben] chrom(0) 100



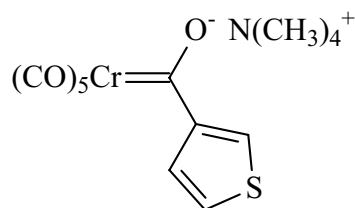
75 ml (120 mmol) *tert.*-Butyllithium werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 240 ml Diethylether abs. vorgelegt. Zu dieser Lösung tropft man langsam 4.8 ml (60 mmol) 2-Brompropen. Anschließend rührt man für 2.5 Stunden bei gleichbleibender Temperatur und tropft dann die Reaktionsmischung zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlten Suspension von 13.2 g (60 mmol) Hexacarbonylchrom(0) in 60 ml Diethylether abs.. Nach einer Stunde rühren bei konstanter Temperatur wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml entgastem Wasser gelöst und über Celite in eine Lösung von 13.86 g (90 mmol) Tetramethylammoniumbromid in 30 ml entgastem Wasser gefiltert. Man nutsch und nimmt den Rückstand in 20 ml Dichlormethan abs. auf. Nach Zugabe von 50 ml Petrolether abs. kristallisiert das Produkt aus. Man filtriert erneut und nach trocknen im Vakuum erhält man das Produkt in Form eines orangen Pulvers.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{CrNO}_6$ $M = 335.27\text{ g/mol}$

Ausbeute : 11.59 g (34.6 mmol, 57 % d. Th.)

IR (PE) : $\nu[\text{cm}^{-1}]$ (ν_{co}) = 2061.3 (m, A_1^1), 1986.5 (s, E), 1949.7 (s, A_1^2).

4.1.3 Pentacarbonyl-[tetramethylammonium-(3-thiophenyl)carben] -chrom(0) 11



Zu einer Lösung von 45 ml (72 mmol) *n*-Butyllithium in 50 ml Diethylether wird bei 0°C über einen Zeitraum von einer Stunde 11.74 g (72 mmol) 3-Bromthiophen getropft. Anschließend wird zu dieser Mischung innerhalb von 30 Min. eine Lösung von 13.20 g (60 mmol) Hexacarbonylchrom(0) in 30 ml Diethylether getropft und die Mischung weitere zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 50 ml entgastem Wasser aufgenommen und die Suspension über Celite in eine Vorlage aus 13.85 g (90 mmol) Tetramethylammoniumbromid in 50 ml entgastem Wasser filtriert. Das entstandene Salz wird abfiltriert, der Filtrerrückstand in 30 ml Dichlormethan aufgenommen und durch Zugabe von 80 ml Petrolether vollständig auskristallisiert. Nach Filtration erhält und trocknem im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt in Form eines braun-gelben, feinpulverigern Feststoffs.

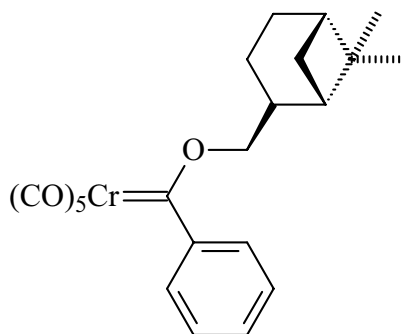
Ausbeute : **15.09 g (39.99 mmol, 64.3 % d. Th.)**

4.1.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung zur Darstellung der optisch aktiven Alkoxychromcarbenkomplexe 3, 9, 12 und 16.

Zu einer Suspension von 3.71 g (10 mmol) Tetramethylammoniumacetylchromat () in 20 ml Dichlormethan werden bei –40 °C 0.9 ml (10 mmol) Acetylbromid getropft. Nach rühren der roten Reaktionslösung für 0.5 Stunden bei dieser Temperatur erwärmt man auf –35 °C und tropft innerhalb einer Stunde 15 mmol des chiralen Alkohols, in 25 ml Dichlormethan gelöst, zu. Man rührt über Nacht bei konstanter Temperatur, erwärmt auf –10 °C und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Anschließend nimmt man den Rückstand in Petrolether auf und filtriert über Kieselgel. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum

reinigt man das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel 1 der Fa. Merck (Typ 60, Korngröße 0.063-0.200 mm).

4.1.4.1 Pentacarbonyl-[(1*S*, 2*S*, 5*S*)-(-)-myrtanyloxybenzyliden]chrom(0) **3**



Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 1 (PE/ Dichlormethan 6 : 1, -10 °C) liefert 13.3 g (30.5 mmol, 73 % d. Th.) an Komplex **3** in Form eines roten Öls.

$C_{22}H_{22}O_6Cr$ $M = 434.41 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 13.3 g (30.5 mmol, 73 % d. Th.)

R_f : 0.56 (PE/ Dichlormethan 6:1, -10 °C)

HR-MS : ber.: 434.0822
gef.: 434.0824

IR (PE) $\nu[\text{cm}^{-1}]$ (ν_{co}) = 2062 (m, A_1^1), 1987 (w, B), 1962 (vs, E), 1951,9 (vs, A_1^2).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) : δ (ppm) = 7.46-7.32 (m, Ar-H, 3 H), 7.22 (s, br, Ar-H, 2 H), 4.63 (s, br, H_2CO , 2 H), 2.76-1.37 (m, 4 CH_2 , 1 CH, 9 H), 1.26 (s, CH_3 , 3 H), 0.92 (s, CH_3 , 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) : δ (ppm) = 349.1 (Cr=C), 224.4 (trans-CO), 216.4 (cis-CO), 130.0 (ipso-Ar, br), 128.3-126.4- (Ar-H, 4C), 122.7 (C4, br), 84.0 (CHO), 42.3 (CH_2), 40.7 (CH_2), 39.4 (C),

MS-EI (70 eV) : m/z = 434 (M+, 19 %), 406 (M+-CO, 37 %), 378 (M+-2CO, 42 %), 350 (M+-3CO, 21 %), 322 (M+-4CO, 51 %), 294 (M+-5CO, 81 %), 242 (M+-Cr(CO)₅, 4 %).

Chemical structure of (CO)₅Cr=CH-C(=O)-CH(Ph)-CH₃, where the chiral center is marked with an asterisk.

HR-MS : ber.: 402.0195
gef.: 402.0189

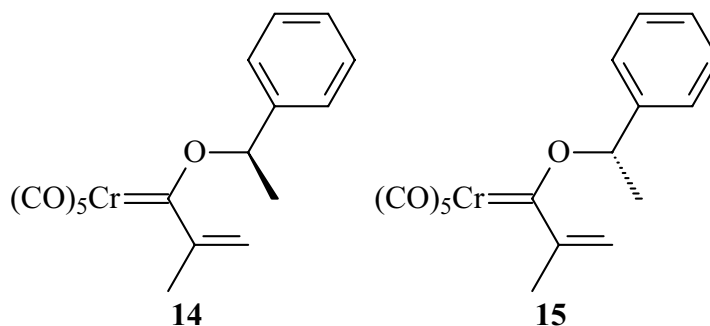
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) : δ (ppm) = 7.7-7.2 (m, br, Ar-H), 7.0 (m, br, Ar-H), 6.1 (m, br, HCO, 1 H), 1.9 (m, br, CH_3 , 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) : δ (ppm) = 350.1 (Cr=C), 224.9 (*trans*-CO), 216.2 (*cis*-CO), 153.0 (br, *ipso*-Ar-C), 140.2 (*ipso*-Ph-C), 129.1, 128.8, 128.6, 128.1, 125.9, 121.2 (C-Ar, 10 C), 89.1 (HCO), 23.8 (CH_3).

MS-EI (70 eV) : m/z = 402 (M^+ , 15 %), 374 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 8 %), 318 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 40 %), 290 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$, 12 %), 262 ($\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$, 88 %), 158 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2^+$, 22 %), 104 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2^+$, 100 %), 78 (C_6H_5^+ , 95 %).

4.1.4.4 Pentacarbonyl-[(1*R*)-1-phenyl-1-ethyloxy-(2-methyl-2-propenyliden)]chrom(0) **14**

Pentacarbonyl-[(1*S*)-1-phenyl-1-ethyloxy-(2-methyl-2-propenyliden)]chrom(0) **15**



Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 2 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 5 : 1 : 0.15 %, -20 °C) liefert 0.12 g (0.32 mmol, 43 % d. Th.) an Carbenkomplex **14** und 0.096 g (0.26 mmol, 37 % d. Th.) an **15** in Form roter Öle.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{CrO}_6$

$M = 366.29 \text{ g/mol}$

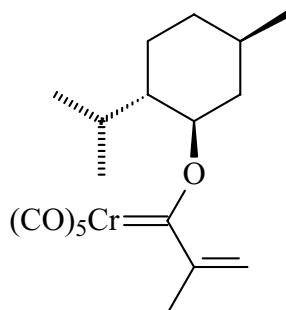
Ausbeute :

0.120 g (0.32 mmol, 43 % d. Th.) **14**

0.096 g (0.26 mmol, 37 % d. Th.) **15**

- R_f :** 0.80 (PE/ Dichlormethan 5:1, -10 °C)
- IR (PE)** $\nu[\text{cm}^{-1}]$ (ν_{CO}) = 2060 (m, A₁¹), 1985 (w, B), 1960 (vs, E), 1952 (vs, A₁²).
- HR-MS :** ber.: 366.0195
gef.: 366.0201
- ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) :** δ (ppm) = 7.7-7.2 (m, br, Ar-H), 7.0 (m, br, Ar-H), 4.9 (s, =CH₂, 2 H), 4.6 (m, br, HCO, 1 H), 2.1 (s, =CCH₃, 3 H), 1.9 (m, br, CH₃, 3 H).
- ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) :** δ (ppm) = 353.1 (Cr=C), 225.6 (*trans*-CO), 216.2 (*cis*-CO), 152.2 (=CCH₃), 149.1 (br, *ipso*-Ar-C), 128.6, 125.9, 121.2 (C-Ar, 5 C), 105.7 (=CH₂), 90.1 (HCO), 23.6 (CH₃), 18.9 (=CCH₃).
- MS-EI (70 eV) :** m/z = 366 (M⁺, 5 %), 104 (C₆H₅CH=CH₂⁺, 100 %), 78 (C₆H₅⁺, 85 %).

4.1.4.4 Pentacarbonyl-[(1*R*, 2*S*, 5*R*)-(-)-menthyloxy-2-propenyl]chrom(0)carbenkomplex **16**



Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 2 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 5 : 1 : 0.15 %, -20 °C) liefert 2.96 g (7.4 mmol, 74 % d. Th.) des Carbenkomplexes **16** in Form eines roten Öls.

$C_{19}H_{24}CrO_6$ $M = 400.39 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 2.96 g (7.4 mmol, 74 % d. Th.)

R_f : 0.75 (PE/ Dichlormethan 5 : 1)

IR (PE) $\nu[\text{cm}^{-1}]$ (ν_{co}) = 2062 (m, A_1^1), 1986 (w, B), 1960 (s, E), 1952 (vs, A_1^2).

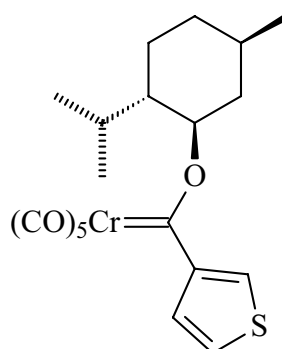
HR-MS : ber.: 400.0978
gef.: 400.0981

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) : δ (ppm) = 4.9 (s, $=\text{CH}_2$, 2 H), 4.7 (s, br, HCO, 1 H), 2.0 (s, $=\text{CCH}_3$, 3 H), 2.0-1.1 (m, 3 CH_2 , 3 CH, 9 H), 1.0 (s, 2 CH_3 , 6 H), 0.7 (s, br, CH_3 , 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) : δ (ppm) = 348.8 (Cr=C), 224.0 (*trans*-CO), 216.1 (*cis*-CO), 154.1 ($=\text{CCH}_3$), 106.8 ($=\text{CH}_2$), 91.6 (HCO), 47.8 (CH), 42.1, 33.7 (2 CH_2), 31.4, 26.0 (2 CH), 22.9 (CH_2), 22.0, 21.2 (2 CH_3), 19.5 ($=\text{CCH}_3$), 16.4 (3 CH_3).

MS-EI (70 eV) : m/z = 400 (M^+ , 3 %), 372 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 10 %), 344 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 316 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 7 %), 288 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$, 18 %), 260 ($\text{M}^+ - 5\text{CO}$, 55 %), 104 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2^+$, 100 %), 78 (C_6H_5^+ , 75 %).

4.1.4.5 Pentacarbonyl-[(1*R*, 2*S*, 5*R*)-(-)-menthyloxy-3-thiophenyl]chrom(0)carbenkomplex 12



Die Acetoxycarbenkomplexbildung, wie auch die Alkoholyse werden bei einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt

Die säulenchromatische Trennung an Kieselgel 2 (PE/ Dichlormethan 5 : 1, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) liefert 3,96 g (9,0 mmol, 45% d. Th.) Carbenkomplex **12** als rotes Öl.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{CrO}_6\text{S}$ $M = 442.45\text{ g/mol}$

Ausbeute : 3,96 g (9,0 mmol, 45% d. Th.)

R_f : 0.46 (PE/ Dichlormethan 5 : 1)

HR-MS : ber.: 442.0542
gef.: 442.0533

IR (PE) $\nu[\text{cm}^{-1}]$ (ν_{CO}) = 2062 (m, A_1^1), 1952 (vs, A_1^2).

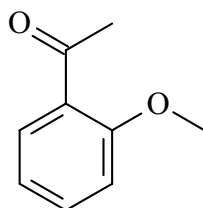
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) : δ (ppm) = 7.27 (s, H2, 1 H), 7.21 (m, br, 1 H), 6.72 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.9\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.9\text{ Hz}$, H5, 1 H), 5.10 (s, br, HCO, 1 H), 2.20-1.15 (m, 3 CH_2 , 3 CH, 9 H), 0.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$, CH_3 , 3 H), 0.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4\text{ Hz}$, CH_3 , 3 H), 0.83 (s, br, CH_3 , 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) : δ (ppm) = 224.1 (*trans*-CO), 217.2 (*cis*-CO), 128.4 (C3), 125.8, 125.3, 125.0 (C2, C4, C5), 92.3 (HCO), 48.5, 48.6 (2 CH), 42.4 (CH_2), 34.0, 31.0, 26.7 (3 CH), 23.8 (CH_2), 22.0, 21.7, 17.1 (3 CH_3).

MS-EI (70 eV) : $m/z = 442.5$ (M^+ , 35 %), 414.0 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 17 %), 386.0 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 358.0 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 7 %), 330.0 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$, 68 %), 250 ($\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$, 3 %), 138.1 ($\text{C}_{10}\text{H}_{19}^+$, 43 %), 110.9 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{SO}^+$, 38 %), 95.0 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{S}^+$, 100 %).

4.2 Synthese der Alkine

4.2.1 1-Acetyl-2-methoxybenzen **29**



9.12g (67 mmol) 2-Acetyl-1-hydroxybenzen **29** und 9.19g (67 mmol) Kaliumcarbonat werden in 100 ml DMF gelöst. Anschließend tropft man unter Rühren 5.02 ml (80 mmol) Iodmethan so zu, daß die Temperatur unter 40 °C bleibt und läßt 24 h bei Raumtemperatur rühren. Das Reaktionsgemisch wird mit 50 ml Wasser gequenchet und dreimal mit 30 ml Diethylether extrahiert. Man vereinigt die organischen Phasen, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Nach Destillation über eine Vigreuxkolonne im Hochvakuum erhält man 9.04 g (60.3 mmol, 90% d.Th.) des Produktes in einem Siedepunktbereich von 71 °C bis 80 °C als farbloses Öl.

$C_9H_{10}O_2$ $M = 150.18 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 9.04 g (60.3 mmol, 90% d.Th.)

R_f : 0.72 (Cyclohexan/ Dichlormethan 2 : 1)

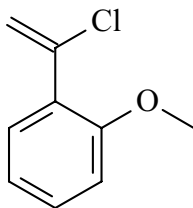
HR-MS : ber.: 150.0680
 gef.: 150.0678

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) : δ (ppm) = 7.60 (dd, $^3J_{HH} = 7.75 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 1.75 \text{ Hz}$, H6, 1 H), 7.30 (ddd, $^3J_{HH} = 8.35 \text{ Hz}$, $^3J_{HH} = 7.85 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 1.88 \text{ Hz}$, H4, 1 H), 6.84 (ddd, $^3J_{HH} = 7.45 \text{ Hz}$, $^3J_{HH} = 7.45 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 1.00 \text{ Hz}$, H3, 1 H), 6.81 (dd, $^3J_{HH} = 8.49 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 0.7 \text{ Hz}$, H2, 1 H), 3.80(s, -OCH₃, 3 H), 3.64 (s, -CH₃, 3 H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) : δ (ppm) = 199.2 (CO), 158.6 (C1), 133.4 (C4), 129.9 (C6), 127.7 (C1), 120.1 (C4), 111.3 (C3), 55.0 ($-\text{OCH}_3$), 31.5 ($-\text{CH}_3$).

MS-EI (70 eV) : m/z = 150.0 (M^+ , 15 %), 135.1 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 87 %), 119.0 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$), 77.1 (C_6H_5^+ , 33 %).

4.2.2 1-(1-Chlorvinyl)-2-methoxybenzen 31



Zu einer Lösung von 9.04 g (60 mmol) 1-Acetyl-2-methoxybenzen in 90 ml abs. Toluol gibt man 31 ml (352 mmol) Phosphortrichlorid und 14 g (67 mmol) Phosphorpentachlorid. Man läßt die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur und unter Argon über Nacht rühren und quencht danach mit 300 g Eis. Die organische Phase wird dreimal mit 50 ml Wasser und mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die wässrige Phase wird nochmals mit Dichlormethan extrahiert und anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein oranges Öl, woraus nach Hochvakuumdestillation über eine 10 cm Vigreuxkolonne man 9.34 g (55.6 mmol, 83 % d. Th. bezogen auf Aldehyd **29**) des Produktes, einem gelben Öl, mit einem Siedepunkt 59 °C.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}$ $M = 168.62 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 9.34 g (55.6 mmol, 83 % d. Th.)

R_f : 0.83 (Cyclohexan/ Dichlormethan 2 : 1)

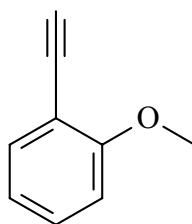
HR-MS : ber.: 168.0342
gef.: 168.0336

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) : δ (ppm) = 7.55 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.60$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.75$ Hz, H6, 1 H), 7.35 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.29$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.85$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H5, 1 H), 7.01 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.85$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.09$ Hz, H4, 1 H), 6.94 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.24$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.3$ Hz, H3, 1 H), 5.81 (s, vinyl-H, 1 H), 5.76 (s, vinyl-H, 1 H), 3.86 (s, $-\text{OCH}_3$, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) : δ (ppm) = 159.7 (C1), 142.6 (Vinyl-Cl), 128.7 (C4), 127.2 (C6), 120.7 (C5), 120.5 (C1), 114.0 (C3), 106.2 ($=\text{CH}_2$), 56.4 ($-\text{OCH}_3$).

MS-EI (70 eV) : m/z = 168.0 (M^+ , 35 %), 133.1 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 47 %), 118.0 ($\text{M}^+ - \text{ClCH}_3$), 105.1 ($\text{M}^+ - \text{ClC}_2\text{H}_4$, 100 %), 77.1 (C_6H_5^+ , 28 %).

4.2.3 1-Ethynyl-2-methoxybenzen 17



Zu einer Lösung von 23.2 ml (165 mmol) Diisopropylamin in 60 ml Tetrahydrofuran gibt man bei -78°C 96 ml (144 mmol) einer 1,5 molaren Butyllithiumlösung. Man erwärmt für 20 Min. auf 0°C und kühlt danach wieder auf -78°C . Zu der Lösung tropft man langsam eine Lösung von 9.34 g (55.6 mmol) 1-(1-Chlorvinyl)-2-methoxybenzen in 60 ml Tetrahydrofuran zu. Nach vollendeter Zugabe wird das Kühlbad entfernt und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird mit 50 ml Wasser gequencht und die organische Phase zweimal mit Wasser, dreimal mit verdünnter Salzsäure, wieder zweimal mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das

erhaltene Rohprodukt über Destillation mit über eine Vigreuxkolonne im Hochvakuum gereinigt. Man erhält 5.35 g (40.5 mmol, 73 % d. Th. bezogen auf **31**) des Produkts **17** mit einem Siedepunkt von 85 °C als farbloses Öl.

C_9H_8O $M = 132.16 \text{ g/mol}$

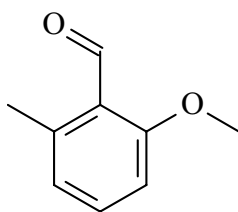
Ausbeute : 5.35 g (40.5 mmol, 73 % d. Th.)

HR-MS : ber.: 132.5751
 gef.: 132.5748

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) : δ (ppm) = 7.41 (dd, , $^3J_{HH} = 7.60 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 1.55 \text{ Hz}$, H6, 1 H), 7.20 (ddd, $^3J_{HH} = 8.95 \text{ Hz}$, $^3J_{HH} = 7.55 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 1.69 \text{ Hz}$, H4, 1 H), 6.82 (td, $^3J_{HH} = 7.55 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 1.00 \text{ Hz}$, H5, 1 H), 6.75 (d, $^3J_{HH} = 8.34 \text{ Hz}$, H3, 1 H), 3.77 (s, -OCH₃, 3 H), 3.36 (s, Ethinyl-H, 1 H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) : δ (ppm) = 160.1 (C2), 133.5 (C6), 129.8 (C4), 119.9 (C5), 110.6 (C1), 110.2 (C3), 81.1 (Ethinyl-CH), 79.7 (Ethinyl-C), 55.0 (-CH₃).

4.2.4 2-Methoxy-6-methylbenzaldehyd **37**



Zu einer Lösung von 9.82 g (73 mmol) 2,3-Dimethylanisol und 18.04 g (72.25 mmol) Kupfer(II)sulfatpentahydrat in 500 ml Acetonitril/ Wasser 1:1 gibt man 60.55 g (224 mmol) Kaliumperoxodisulfat und erwärmt für 30 Minuten unter Rückfluß. Anschließend kühlt man mit Eis auf Raumtemperatur ab und extrahiert einmal mit 150 ml und zweimal mit 50 ml

Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/ Dichlormethan 4:1) gereinigt. Man erhält das Produkt **37** als hellgelbes Öl in 96 %iger Ausbeute.

$C_9H_{10}O_2$ $M = 150.18 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 10.5 g (70 mmol, 96 % d. Th.)

R_f : 0.53 (Cyclohexan/ EE 4:1)

GC-MS : 150 u (RT = 5.42 Min)

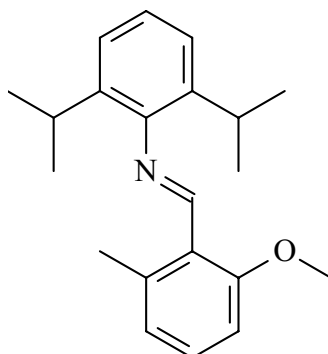
1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz) : δ (ppm) = 10.24 (s, CHO, 1 H), 7.35 (pt, $^3J_{HH} = 8 \text{ Hz}$, H4, 1 H), 6.80 (pt, $^3J_{HH} = 8 \text{ Hz}$, H3, H5, 2 H), 3.85 (s, -OCH₃, 3 H), 2.25 (s, CH₃, 3 H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz) : δ (ppm) = 192.33 (CHO, 1 C), 163.16 (C2, 1 C), 142.04 (C6, 1 C), 134.45 (C4, 1 C), 126.53 (C1, 1 C), 124.09 (C5, 1 C), 109.02 (C3, 1 C), 55.76 (-OCH₃, 1 C), 14.5 (CH₃, 1 C).

MS-EI (70 eV) : 150.0 (M^+ , 63 %), 123.0 ($M^+ - CHO$, 100 %).

4.2.5 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Imine 49 und 50

Eine Lösung von 80 mmol des Aldehyds und 16 ml (85 mmol) 2,6-Diisopropylanilin in 250 ml Toluol werden am Wasserabscheider über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

4.2.5.1 2-Methoxy-6-methylphenyl-(N)-2',6'-diisopropylphenylimin 49.

Nach der säulenchromatographischen Trennung an Kieselgel 1 (Cyclohexan/ EE 4 : 1) erhält man 23.5 g (75.9 mmol, 95 % d. Th. bezogen auf Aldehyd 37) in Form eines dunkelgelben Öls.

$C_{21}H_{27}NO$ $M = 309.45 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 23.5 g (75.9 mmol, 95 % d. Th.)

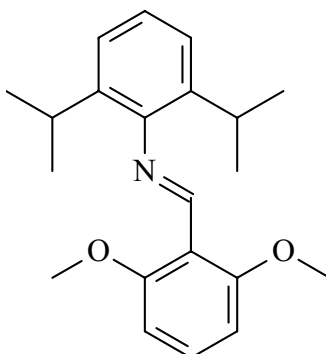
R_f : 0.80 (Cyclohexan/ EE 4 : 1)

GC-MS : 309 u (RT.: 10.86 Min)

EI-MS (70 eV) : $m/z = 309.2 (M^+, 19 \%), 294.2 (M^+ - CH_3, 17 \%), 115 (C_9H_7^+, 14 \%),$
 $105 (C_8H_9^+, 20 \%), 77 (C_6H_5^+, 63 \%), 44 (C_2H_6N^+, 100 \%).$

HR-MS : ber.: 309.2093
 gef.: 309.2085

4.2.5.2 2,6-Dimethoxyphenyl-(*N*)-2',6'-diisopropylphenylimin **50**



Nach der säulenchromatographischen Trennung an Kieselgel 1 (Cyclohexan/ EE 4 : 1) erhält man 9.4 g (29 mmol, 96 % d. Th.) an Imin **50** in Form eines hellgelben Öls.

$C_{21}H_{27}NO_2$ $M = 325.45 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 9.4 g (29 mmol, 96 % d. Th.)

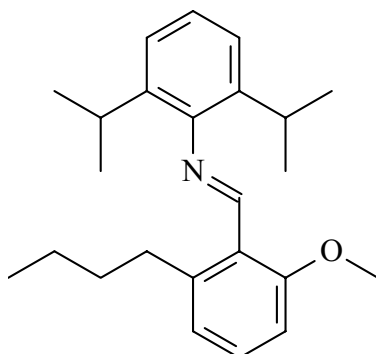
R_f : 0.88 (Cyclohexan/ EE 4 : 1)

GC-MS : 325 u (RT.: 11.37 Min)

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz) : δ (ppm) = 8.65 (s, HCN, 1 H), 7.3-7.15 (m, H4, H4', 2 H), 7.05 (d, $^3J_{HH} = 7.65 \text{ Hz}$, H3', H5', 2 H), 6.8 (d, $^3J_{HH} = 7.25 \text{ Hz}$, H3, H5, 2 H), 3.75 (s, br, -OCH₃, 6 H), 3.1-2.9 (m, br, CH, 2 H), 1.25 (d, $^3J_{HH} = 6.81 \text{ Hz}$, -CH₃, 12 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.5 MHz) : δ (ppm) = 160.99, 160.16, 159.7 (C2, C6, Imin-C), 150.67 (C1'), 145.01 (C2', C6'), 137.73 (C4), 132.42 (C4'), 122.88, 122.73 (C3', C5'), 109.05 (C1), 108.30 (C3, C5), 55.73 (-OCH₃), 27.88 (CH), 22.41 (-CH₃).

4.2.6 6-*n*-Butyl-2-methoxyphenyl-(*N*)-2',6'-diisopropylphenylimin **52**



Zu einer auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 9.4 g (29 mmol) **50** in 40 ml Tetrahydrofuran tropft man langsam 19 ml (30 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithiumlösung. Man läßt über Nacht bei konstanter Temperatur rühren, erwärmt dann auf Raumtemperatur und quencht mit 30 g Eis. Anschließend extrahiert man dreimal mit jeweils 30 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel 1 (PE/ EE 15 : 1) erhält man 8.46 g (24 mmol, 83 % d. Th.) des Imins **52**.

$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}$ $M = 351.53\text{ g/mol}$

Ausbeute : 8.46 g (24 mmol, 83 % d. Th.)

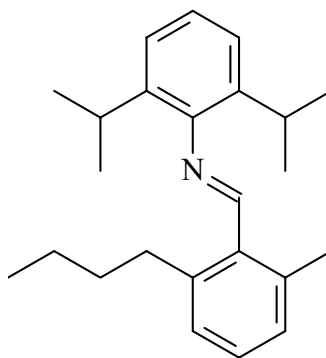
Rf : 0.48 (PE/ EE 15 : 1)

GC-MS : 351 u (RT.: 11.69 Min)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz) : δ (ppm) = 8.65 (s, HCN, 1 H), 7.3-7.0 (m, H3, H4, H4', 3 H), 6.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.76\text{ Hz}$, H3', H5', 2 H), 6.6 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 3.45\text{ Hz}$, H5, 1 H), 3.80 (s, $-\text{OCH}_3$, 3 H), 3.15-2.9 (m, br, CH, CH_2 -Benzyl, 4 H), 1.60-1.35 (m, br, CH_2 , 4 H), 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$, 12 H), 0.92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.24\text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$ -*n*-Butyl).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 62.5 MHz) : δ (ppm) = 161.00, 160.16 (C2, C6, Imin-C), 150.66 (C1'), 145.0 (C2', C6'), 137.5 (C4), 130.84 (C4'), 123.75, 123.4 (C3', C5'), 109.05 (C1), 108.30 (C3, C5), 55.54 (-OCH₃), 33.65, 27.73, 22.41 (CH₂), 24.46 (CH), 23.07 (4x -CH₃), 14.07 (-CH₃).

4.2.7 2-*n*-Butyl-6-methylphenyl-(*N*)-2',6'-diisopropylphenylimin 51



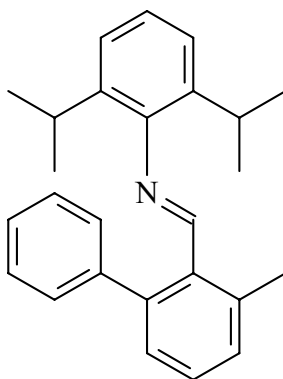
Zu einer auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 11.8 g (38.1 mmol) **49** in 40 ml Tetrahydrofuran tropft man langsam 16.8 ml (42 mmol) einer 2.5 molaren *n*-Butyllithiumlösung. Man läßt über Nacht bei konstanter Temperatur rühren, danach für weitere 12 Stunden bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und läßt anschließend auf Raumtemperatur erwärmen. Nach dreitägigem Rühren entfernt man das Lösungsmittel im Öpumpenvakuum. Das so gewonnene Rohprodukt wird ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}$ $M = 335.53\text{ g/mol}$

GC-MS : 335 u (RT.: 11.21 Min)

EI-MS (70 eV) : $m/z = 335$ (M^+ , 2 %), 177 ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}^+$, 25 %), 159 ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}^+$, 100 %), 146 ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}^+$, 10 %), 131 ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}^+$, 18 %), 105 (C_8H_9^+ , 6 %), 91 (C_7H_7^+ , 14 %).

4.2.8 6-Methyl-2-phenylphenyl-(N)-2',6'-diisopropylphenylimin 55



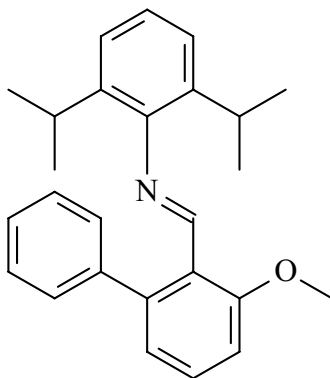
Zu einer Lösung von 10.6 g (34.3 mmol) **49** in 40 ml Tetrahydrofuran tropft man bei Raumtemperatur langsam 24.8 ml (44.6 mmol) einer 1.8 molaren Phenyllithiumlösung. Nach fünftägigem Rühren entfernt man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Das so gewonnene Rohprodukt wird ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

$C_{26}H_{29}N$ $M = 355.52 \text{ g/mol}$

GC-MS : 355 u (RT.: 12.39 Min)

EI-MS (70 eV) : $m/z = 355 (M^+, 26 \%), 354 (M^+-H, 100 \%), 340 (M^+-CH_3, 30 \%).$

4.2.9 2-Methoxy-6-phenylphenyl-(N)-2',6'-diisopropylphenylimin 56

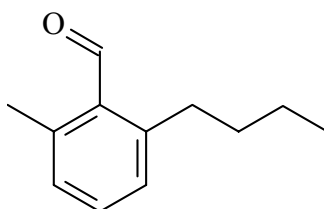


Zu einer Lösung von 13 g (42 mmol) **50** in 40 ml Tetrahydrofuran tropft man bei Raumtemperatur langsam 31 ml (54,6 mmol) einer 1.8 molaren Phenyllithiumlösung. Nach fünftägigem Rühren entfernt man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Das so gewonnene Rohprodukt wird ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

$C_{26}H_{29}NO$ $M = 371.52 \text{ g/mol}$

GC-MS : 371 u (RT.: 13.49 Min)

4.2.10 2-*n*-Butyl-6-methylbenzaldehyd **53**



Das oben erhaltene Rohprodukt **51** wird in 10 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und mit 40 ml 6 N Salzsäure versetzt. Man erhitzt sechs Tage unter Rückfluß und extrahiert anschließend dreimal die abgekühlte Reaktionslösung mit jeweils 30 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel 1 (Cyclohexan/ Dichlormethan 5 : 1) gereinigt. Man erhält 3.34 g (18.9 mmol, 24 % d. Th.) des Produktes **53** in Form eines hellgelben Öls.

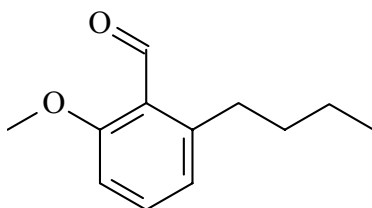
$C_{12}H_{16}O$ $M = 176.25 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 3.34 g (18.9 mmol, 24 % d. Th.)

GC-MS : 176 u (RT.: 6.46 Min)

EI-MS (70 eV) : $m/z = 176 (M^+, 73 \%), 161 (M^+ - CH_3, 76 \%), 147 (M^+ - CHO, 69 \%), 143 (C_{11}H_{11}^+, 100 \%), 133 (M^+ - C_3H_7, 64 \%), 119 (M^+ - C_4H_9, 63 \%), 105 (C_8H_9^+, 81 \%).$

4.2.11 6-*n*-Butyl-2-methoxybenzaldehyd **54**



8.46 g (24 mmol) des Imins **52** werden in 10 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und mit 40 ml 6 N Salzsäure versetzt. Man erhitzt über Nacht unter Rückfluß und extrahiert die abgekühlte Reaktionslösung dreimal mit jeweils 30 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel 1 (Cyclohexan/ EE 5 : 1) gereinigt. Man erhält 2.45 g (12.7 mmol, 53 % d. Th.) des Produktes in Form eines hellgelben Öls.

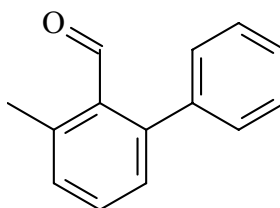
$C_{12}H_{16}O_2$ $M = 192.25 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 2.45 g (12.7 mmol, 53 % d. Th.)

GC-MS : 192 u (RT.: 7.37 Min)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz) : δ (ppm) = 10.65 (s, CHO, 1 H), 7.410 (pt, H4, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 1 H), 6.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, H3, H5, 2 H), 3.93 (s, -OCH₃, 3 H), 2.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.62$ Hz, CH₂-Benzyl, 2 H), 1.60-1.10 (m, br, CH₂, 4 H), 0.92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.94$ Hz, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz) : δ (ppm) = 192.14 (CHO), 163.6 (C2), 146.86 (C6), 134.29 (C4), 123.24 (C4), 123.1 (C1), 108.88 (C3), 55.69 (-OCH₃), 33.55, 33.46, 22.73 (CH₂), 13.89 (-CH₃).

4.2.12 6-Methyl-2-phenylbenzaldehyd 57

Das oben erhaltene Rohprodukt **55** wird in 10 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und mit 40 ml 6 N Salzsäure versetzt. Man erhitzt fünf Tage unter Rückfluß und extrahiert dann dreimal die abgekühlte Reaktionslösung mit jeweils 30 ml Dichlormethan aus. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel 1 (Cyclohexan/ Dichlormethan/ Toluol 5 : 1 : 1) gereinigt. Man erhält 2.53 g (12.9 mmol, 38 % d. Th.) des Produktes **57** in Form eines gelben Öls.

$C_{14}H_{12}O$ $M = 196.24 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 2.53 g (12.9 mmol, 38 % d. Th.)

GC-MS : 196 u (RT.: 8.10 Min.)

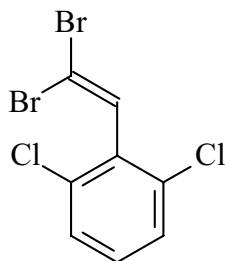
EI-MS (70 eV) : $m/z = 196 (M^+, 100\%), 195 (M^+-H, 94 \%), 181 (M^+-CH_3, 40 \%), 167 (M^+-CHO, 34 \%), 165 (C_{13}H_9^+, 49 \%), 152 (C_{12}H_8^+, 31 \%), 118 (C_8H_6O^+, 24 \%).$

4.2.13 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-(1,1-Dibromvinyl)aryle.

Zu einer Lösung aus 36.17 g (140 mmol) Triphenylphosphin in 77 ml Dichlormethan (abs.) wird eine Lösung von 22.93 g (69 mmol) Tetrabrommethan in 28 ml Dichlormethan zutropft. Die Reaktionstemperatur wird dabei unter 15 °C gehalten. Anschließend kühlt man das Reaktionsgemisch auf 0 °C und tropft eine Lösung von 46 mmol des Aldehydes und 7.4 ml (53 mmol) Triethylamin in 7 ml Dichlormethan zu. Man läßt eine weitere halbe Stunde

bei dieser Temperatur rühren und erwärmt auf Raumtemperatur. Man stürzt das Reaktionsgemisch in 100 ml Hexan, filtriert über Celite und wäscht den Rückstand dreimal mit 20 ml Diethylether. Man reduziert das Lösungsmittelvolumen im Ölpumpenvakuum und versetzt die Reaktionslösung mit 70 ml Hexan filtriert erneut über Celite und wäscht wieder mit Diethylether. Man trocknet über Natriumsulfat und nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man das Rohprodukt, das säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt wird.

4.2.13.1 2-(2,6-Dichlorphenyl)-1,1-dibromethen 46



Nach der säulenchromatographischen Trennung an Kieselgel 1 (PE/ Dichlormethan 4 : 1) erhält man 8.4 g (25.3 mmol, 84.5 % d. Th.) des Produktes in Form eines orange-gelben Öls.

$C_8H_4Br_2Cl_2$ $M = 330.83 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 8.4 g (25.3 mmol, 84.5 % d. Th.)

R_f : 0.83 (PE/ Dichlormethan 4 : 1)

GC-MS : 330 u (RT.: 6.60 Min.)

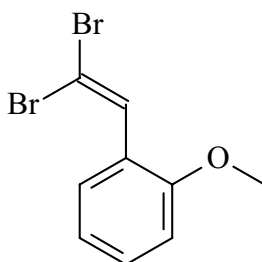
HR-MS : ber.: 327.8057
 gef.: 327.8054

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) : δ (ppm) = 7.35 (s, vinyl-H, 1 H), 7.33 (d, $^3J_{HH} = 7.54 \text{ Hz}$, H3, H5, 2 H), 7.25 (pt, $^3J_{HH} = 8.0 \text{ Hz}$, H4, 1 H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) : δ (ppm) = 134.8 (C1) 134.5 (Vinyl-CH), 133.5 (C2, C6), 130.6 (C4), 128.6 (C3, C5), 97.6 (Vinyl-C2).

MS-EI (70 eV) : 329.8 (M^+ , 64 %), 250.9 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 91 %), 169.9 ($\text{M}^+ - 2\text{Br}$, 100 %), 133.9 ($\text{M}^+ - \text{Br}_2\text{Cl}$, 15 %), 98.9 ($\text{M}^+ - \text{Br}_2\text{Cl}_2$, 28 %).

4.2.13.2 2-(2-Methoxyphenyl)-1,1-dibromethen 32



Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel 1 (Cyclohexan/ Essigester 4 : 1) erhält man 6.31 g (21.6 mmol, 72 % d. Th.) des Produktes 32 in Form eines hellgelben Öls.

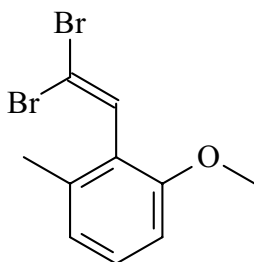
$\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$ $M = 291.97 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 6.31 g (21.6 mmol, 72 % d. Th.)

R_f : 0.68 (Cyclohexan/ EE 4 : 1)

GC-MS : 292 u (RT.: 7.21 Min)

4.2.13.3 2-(2-Methoxy-6-methylphenyl)-1,1-dibromethen 38



Nach der säulenchromatographischen Trennung an Kieselgel 1 (Cyclohexan/ Essigester 4 : 1) erhält man 11.96 g (39.1 mmol, 85 % d. Th.) des Produktes in Form eines hellgelben Öls.

$C_{10}H_{10}Br_2O$ $M = 305.99 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 11.96 g (39.1 mmol, 85 % d. Th.)

R_f : 0.67 (Cyclohexan/ Essigester 4: 1)

GC-MS : 306 u (RT.: 7.69 Min.)

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz) : δ (ppm) = 7.30 (s, vinyl-H, 1 H), 7.24 (pt, $^3J_{HH} = 7.8 \text{ Hz}$, H4, 1 H), 7.17 (d, $^3J_{HH} = 7.9 \text{ Hz}$, H5, 1 H), 6.73 (d, $^3J_{HH} = 7.9 \text{ Hz}$, H3, 1 H), 3.80 (s, $-OCH_3$, 3 H), 2.25 (s, $-CH_3$, 3 H).

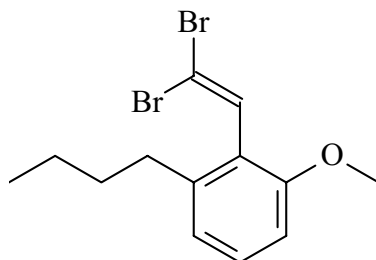
^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz) : δ (ppm) = 156.45 (C2), 137.50 (C6), 134.33 (Vinyl-C1), 129.07 (C4), 125.13 (C5), 124.99 (C1), 122.31 (Vinyl-C2), 108.05 (C3), 55.76 ($-OCH_3$), 19.7 ($-CH_3$).

MS-EI (70 eV) : 305.9 (M^+ , 43 %), 225.0 ($M^+ - Br$, 45 %), 209.9 ($M^+ - CH_3$, 49 %), 146.1 ($M^+ - Br$, 100 %), 118.3 ($M^+ - OCH_3$, 28 %).

HR-MS : ber.: 303.9098
gef.: 303.9094

Elementaranalyse : ber.: C 39.25 %, H 3.29 %
gef.: C 40.46 %, H 3.39 %

4.2.13.4 6-*n*-butyl-1-(2,2-dibromvinyl)-2-methoxybenzen **63**



Das erhaltene Rohprodukt wird durch zweifache säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 1 (Cyclohexan/ EE 38 : 1) gereinigt. Man erhält 4.0 g (11.5 mmol, 90 % d.Th.) des Produktes **63** in Form eines gelben Öls.

$C_{13}H_{16}Br_2O$ $M = 348.07 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 4.0 g (11.5 mmol, 90 % d.Th.)

R_f : 0.24 (Cyclohexan/ EE 38 : 1)

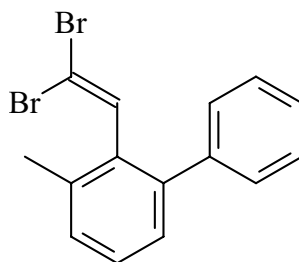
GC-MS : 348 u (RT.: 11.70 Min)

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz) : δ (ppm) = 7.25 (pt, $^3J_{HH} = 8 \text{ Hz}$, 1 H), 7.23 (s, vinyl-H, 1 H), 6.86 (d, $^3J_{HH} = 8 \text{ Hz}$, H3, 1 H), 6.75 (d, $^3J_{HH} = 8 \text{ Hz}$, H5, 1 H), 3.83 (s, -OCH₃, 3 H), 2.57 (t, $^3J_{HH} = 7.7 \text{ Hz}$, CH₂-Benzyl, 2 H), 1.6-1.1 (m, br, CH₂, 4 H), 0.94 (t, $^3J_{HH} = 7.18 \text{ Hz}$, -CH₃, 3 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.5 MHz) : δ (ppm) = 156.23 (C2), 137.69 (C6), 133.89 (Vinyl-C1), 129.18 (C4), 124.48 (C5), 123.75 (C1), 123.70 (Vinyl-

C2), 108.15 (C3), 55.57 (-OCH₃), 33.0, 27.69, 23.67 (CH₂), 13.89 (-CH₃).

4.2.13.5 1-(2,2-Dibromvinyl)-6-methyl-2-phenylbenzen 61



Das erhaltene Rohprodukt wird durch zweifache säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 1 (Cyclohexan/ Dichlormethan 5 : 1) gereinigt. Man erhält 1.53 g (4.35 mmol, 87 % d.Th.) des Produktes 61 in Form eines gelben Öls.

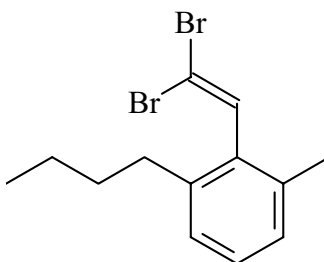
C₁₅H₁₂Br₂ M = 352.06 g/ mol

Ausbeute : 1.53 g (4.35 mmol, 87 % d.Th.)

R_f : 0.69 (Cyclohexan/ Dichlormethan 5 : 1)

GC-MS : 352 u (RT.: 9.56 Min)

EI-MS (70 eV) : m/ z = 352 (M⁺, 2 %), 271 (M⁺-Br, 2 %), 192 (M⁺-2 Br, 100 %), 165 (C₁₃H₉⁺, 13 %).

4.2.13.6 1-(2,2-Dibromvinyl)-2-*n*-butyl-6-methylbenzen 62

Das erhaltene Rohprodukt wird durch zweifache säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 1 (Cyclohexan/ Dichlormethan 5 : 1) gereinigt. Man erhält 1.25 g (3.75 mmol, 75 % d.Th.) des Produktes **62** in Form eines gelben Öls.

$C_{13}H_{16}Br_2$ $M = 332.07 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 1.25 g (3.75 mmol, 75 % d.Th.)

R_f : 0.50 (Cyclohexan/ Dichlormethan 5 : 1)

HR-MS : ber.: 329.9619
gef.: 329.9623

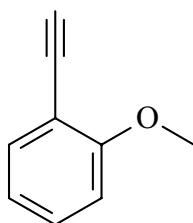
EI-MS (70 eV) : $m/z = 331.9 (M^+, 9 \%), 251.0 (M^+ - HBr, 7 \%), 208.9 (M^+ - HBr - C_3H_7, 12 \%), 171.1 (M^+ - 2Br, 43 \%), 143.0 (M^+ - C_2HBr_2, 67 \%), 129.0 (M^+ - C_3H_7Br_2, 100 \%), 115.0 (M^+ - C_4H_9Br_2, 23 \%)$.

4.2.14 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Alkine ausgehend von Dibromethenen.

Zu einer Lösung von 0.39 g (16 mmol) Magnesium in 10 ml Tetrahydrofuran (abs.) tropft man 1.2 ml (16 mmol) Ethylbromid in 5 ml Tetrahydrofuran und läßt anschließend eine halbe Stunde rühren. Dieses Gemisch tropft man langsam zu einer Lösung von 7.2 mmol Dibromethen in 4 ml Tetrahydrofuran. Die Temperatur wird dabei mittels Wasserbad unter

30 °C gehalten. Anschließend rührt man für 30 Minuten und quencht mit gesättigter Ammoniumchloridlösung. Man stürzt das Reaktionsgemisch in 40 ml *n*-Pentan, filtert über Celite ab und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Das Rohprodukt wird mit der angegebenen Methode aufgearbeitet.

4.2.14.1 1-Ethynyl-2-methoxybenzen 17

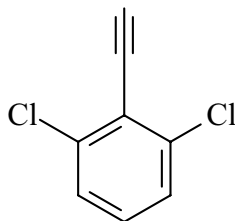


Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Destillation über eine Vigreuxkolonne im Ölpumpenvakuum gereinigt. Man erhält 2.83 g (23.4 mmol, 99 % d. Th.) des Produkts mit einem Siedepunkt von 85 °C als farbloses Öl.

C_9H_8O $M = 132.16 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 2.83 g (23.4 mmol, 99 % d. Th.)

4.2.14.2 2,6-Dichlor-1-ethynylbenzen 47



Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 1 (PE/ Dichlormethan 2 : 1) liefert 4.27 g (25.0 mmol, 99 % d. Th.) Alkin **47** als farbloses Öl.

$C_8H_4Cl_2$ $M = 171.02 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 4.27 g (25.0 mmol, 99 % d. Th.)

R_f : 034 (PE/ Dichlormethan 2 : 1)

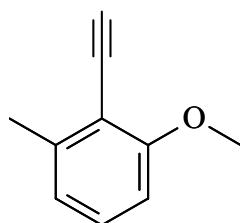
GC-MS : 171 u (RT.: 4.44 Min)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) : δ (ppm) = 7.31 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, H3, H5, 2 H), 7.18 (pt, ³J_{HH} = 8 Hz, H4, 1 H), 3.68 (s, Ethinyl-H, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) : δ (ppm) = 138.8 (C2, C6), 131.0 (C4), 126.6 (C3, C5), 123.1 (C1), 84.6 (Ethinyl-C), 78.3 (Ethinyl-CH).

EI-MS (70 eV) : 171.1 (M⁺, 100 %), 136.1 (M⁺-Cl, 13 %), 101.3 (M⁺-2Cl, 7 %).

4.2.14.3 1-Ethinyl-2-methoxy-6-methylbenzen 19



Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 1 (Cyclohexan/ Dichlormethan 3 : 2) liefert 0.73 g (5.0 mmol, 69 % d. Th.) Alkin **19** als farbloses Öl.

C₁₀H₁₀O M = 146.18 g/ mol

Ausbeute : 0.73 g (5.0 mmol, 69 % d. Th.)

R_f : 0.39 (Cyclohexan/ Dichlormethan 3: 2)

GC-MS : 146 u (RT = 4.82 Min.)

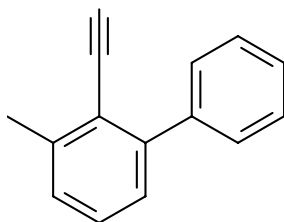
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz) : δ (ppm) = 7.25 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, H4, 1 H), 6.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, H5, 1 H), 6.75 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, H3, 1 H), 3.85 (s, $-\text{OCH}_3$, 3 H), 3.55 (s, Ethinyl-H, 1 H), 2.45 (s, $-\text{CH}_3$, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz) : δ (ppm) = 160.89 (C2), 142.99 (C6), 129.27 (C4), 121.82 (C5), 111.00 (C3), 107.67 (C1), 85.36 (Ethinyl-C1), 78.74 (Ethinyl-C2), 55.88 ($-\text{OCH}_3$), 20.69 ($-\text{CH}_3$).

EI-MS (70 eV) : 145.1 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 100 %), 121.1 ($\text{M}^+ - \text{CCH}$, 73 %).

Elementaranalyse : ber.: C 82.16 %, H 6.89 %
gef.: C 81.85 %, H 6.95 %

4.2.14.4 1-Ethinyl-6-methyl-2-phenylbenzen 24



Das erhaltene Rohprodukt wird durch säulenchromatische Trennung an Kieselgel 1 (Cyclohexan/ Dichlormethan/ Toluol 8 : 1 : 1) gereinigt. Man erhält 0.77 g (4 mmol, 92 % d. Th.) des Alkins **24** in Form eines farblosen Öls.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}$ $M = 192.26 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 0.77 g (4 mmol, 92 % d. Th.)

R_f : 0.26 (Cyclohexan/ Dichlormethan/ Toluol 8 : 1 : 1)

GC-MS : 192 u (RT.: 7.54 Min)

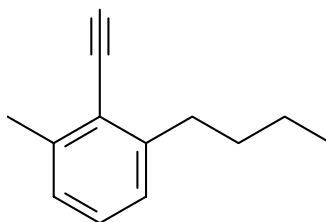
HR-MS : ber.: 192.0939
gef.: 192.0945

EI-MS (70 eV) : m/z = 192.1 (M^+ , 92 %), 191.1 ($M^+ - H$, 100 %), 165.0 ($M^+ - C_2H_3$, 23%), 115 ($M^+ - C_6H_5$, 5 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) : δ (ppm) = 7.61 (dt, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $^4J_{HH} = 1.39$ Hz, H3', H5', 2 H), 7.48 (dt, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, $^4J_{HH} = 1.19$ Hz, H3, 1 H), 7.46 (dt, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, $^4J_{HH} = 1.19$ Hz, H5, 1 H), 7.41 (tt, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, $^4J_{HH} = 1.39$ Hz, H4, 1 H), 7.34 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, H4', 1 H), 7.27 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, H2', 1 H), 7.24 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, H5', 1 H), 3.30 (s, Ethinyl-H, 1 H), 2.58 (s, $-CH_3$, 3 H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) : δ (ppm) = 145.0 (C6), 141.9 (C2), 140.9 (C1'), 129.4 (C3', C5'), 128.4, 128.3, 127.9, 127.4, 127.1 (C4, C5, C2', C4', C6'), 125.4 (C3), 120.5 (C1), 84.9 (Ethinyl-CH), 81.6 (Ethinyl-C), 21.5 ($-CH_3$).

4.2.14.5 6-*n*-Butyl-1-ethinyl-2-methylenzen 23



Das erhaltene Rohprodukt wird durch säulenchromatische Trennung an Kieselgel 1 (Cyclohexan/ Dichlormethan 4 : 1) gereinigt. Man erhält 0.54 g (3.1 mmol, 83 % d.Th.) des Alkins in Form eines farblosen Öls.

$C_{13}H_{16}$

$M = 172.27$ g/ mol

Ausbeute : 0.54 g (3.1 mmol, 83 % d. Th.)

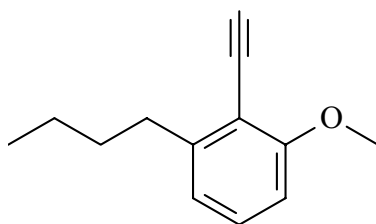
R_f : 0.58 (Cyclohexan/ Dichlormethan 4 : 1)

GC-MS : 172 u (RT.: 6.30 Min)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) : δ (ppm) = 7.29 (t, ³J_{HH} = 7.55 Hz, H4, 1 H), 7.17 (d, ³J_{HH} = 7.48 Hz, H5, 1 H), 7.16 (d, ³J_{HH} = 7.55 Hz, H3, 1 H), 3.60 (s, Ethinyl-H, 1 H), 2.78 (t, ³J_{HH} = 7.80 Hz, CH₂-Benzyl, 2 H), 2.61 (s, CH₃, 3 H), 1.80 (q, ³J_{HH} = 6.12 Hz, CH₂, 2 H), 1.55 (m, CH₂, 2 H), 1.12 (t, ³J_{HH} = 7.35 Hz, -CH₃, 3 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) : δ (ppm) = 142.9 (C2), 141.1 (C6), 128.13 (C4), 126.74 (C5), 125.99 (C3), 121.44 (C1), 84.93 (Ethinyl-CH), 80.99 (Ethinyl-C), 34.53, 32.85, 22.62 (CH₂), 13.99, 13.91 (-CH₃).

4.2.14.6 6-*n*-Butyl-1-ethinyl-2-methoxybenzen 20



Das erhaltene Rohprodukt wird durch säulenchromatische Trennung an Kieselgel 2 (Cyclohexan/ Dichlormethan 2 : 1) gereinigt. Man erhält 1.98 g (10.5 mmol, 91 % d.Th.) des Alkins in Form eines farblosen Öls.

C₁₃H₁₆O M = 188.26 g/ mol

Ausbeute : 1.98 g (10.5 mmol, 91 % d.Th.)

R_f : 0.44 (Cyclohexan/ Dichlormethan 2 : 1)

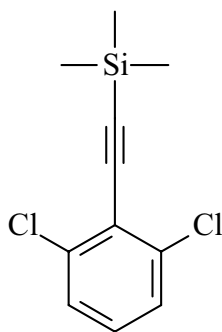
GC-MS : 188 u (RT.: 6.83 Min)

EI-MS (70 eV) : m/z = 188.1 (M⁺, 72 %), 191.1 (M⁺-H, 100 %), 146.1 (M⁺-C₃H₇, 23%), 115 (M⁺-C₆H₅, 100 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz) : δ (ppm) = 7.20 (t, ³J_{HH} = 8 Hz, H4, 1 H), 6.80 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, H5, 1 H), 6.73 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, H3, 1 H), 3.90 (s, -OCH₃, 3 H), 3.50 (s, Ethinyl-H, 1 H), 2.78 (t, ³J_{HH} = 7.74 Hz, CH₂-Benzyl, 2 H), 1.65-1.1 (m, CH₂, 4 H), 0.95 (t, ³J_{HH} = 7.26 Hz, -CH₃, 3 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.5 MHz) : δ (ppm) = 161.3 (C2), 147.75 (C6), 129.28 (C4), 121.06 (C5), 110.49 (C3), 107.58 (C1), 84.86 (Ethinyl-CH), 78.3 (Ethinyl-C), 55.82 (-OCH₃), 34.13, 33.53, 22.46 (CH₂), 13.87 (-CH₃).

4.2.15 1-(2-Trimethylsilylethynyl)-2,6-dichlorbenzen 43



Zu einer Suspension von 1.09 g (45 mmol) Magnesiumspänen in 30 ml Tetrahydrofuran wird langsam eine Lösung von 4.88 g (45 mmol) Ethylbromid in 20 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Man läßt 30 Minuten rühren und tropft bei Wasserbadkühlung die Reaktionslösung zu einer Lösung von 4.27 g (25.0 mmol) 2,6-Dichlor-1-ethinylbenzen **47** in 20 ml Tetrahydrofuran. Anschließend tropft man 6.3 ml (50 mmol) Trimethylchlorsilan zu, läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren und quencht dann mit 2.68 (50 mmol) wässriger

Ammoniumchlorid-lösung. Man wäscht zweimal mit 20 ml 2.5 N Ammoniumchloridlösung, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 1 (Cyclohexan/ Dichlormethan/ Triethylamin 4 : 1 : 0.15) gereinigt. Man erhält 5.76 g (23.7 mmol, 95 % d. Th.) des gewünschten Produktes in Form eines gelben Öls.

$C_{11}H_{12}Cl_2Si$ 243.21 g / mol

Ausbeute : 5.76 g (23.7 mmol, 95 % d. Th.)

R_f = 0.38 (Cyclohexan/ Dichlormethan/ Triethylamin 4 : 1 : 0.15)

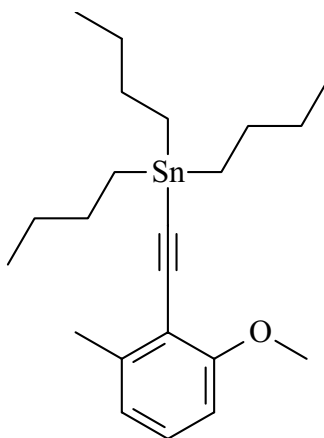
GC-MS : 243 u (RT.: 6.58 Min)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) : δ (ppm) = 7.26 (d, ³J_{HH} = 8.04 Hz, H3, H5, 2 H), 7.10 (pt, ³J_{HH} = 7.75 Hz, H4, 1 H), 0.35 (s, -Si(CH₃)₃, 9 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) : δ (ppm) = 138.17 (C2, C6), 130.27 (C4), 128.74 (C3, C5), 127.94(C1), 72.18 (Ethinyl-CH), 71.80 (Ethinyl C), 1.08 (-Si(CH₃)₃, 3 C).

EI-MS (70 eV) : m/ z = 243 (M⁺, 43 %), 227 (M⁺-CH₄, 100%), 207 (M⁺-Cl, 30 %), 170 (M⁺-C₃H₉Si, 16 %), 135 (M⁺-C₃H₉SiCl, 17 %).

4.2.16 1-(2-Tri-*n*-butylstannylethynyl)-2-methoxy-6-methylbenzen 25



Zu einer Suspension von 1.09 g (45 mmol) Magnesiumspänen in 30 ml Tetrahydrofuran wird langsam eine Lösung von 4.88 g (45 mmol) Ethylbromid in 20 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Man läßt 30 Minuten rühren und tropft unter Wasserbadkühlung die Reaktionslösung zu einer Lösung von 2.12 g (14.5 mmol) 1-Ethynyl-2-methoxy-6-methylbenzen **19** in 20 ml Tetrahydrofuran. Anschließend tropft man 19.5 ml (72.6 mmol) Tri-*n*-butylzinnchlorid zu, läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren und quencht dann mit 2.68 g (50 mmol) Ammoniumchlorid. Man wäscht zweimal mit 20 ml 2.5 N Ammoniumchloridlösung, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 1 (Cyclohexan/ Dichlormethan/ Triethylamin 4 : 1 : 0.15) gereinigt. Man erhält 3.53 g (8 mmol, 56 % d. Th.) des gewünschten Produktes in Form eines farblosen Öls.

$C_{22}H_{36}OSn$ $M = 435.22 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 3.53 g (8 mmol, 56 % d. Th.)

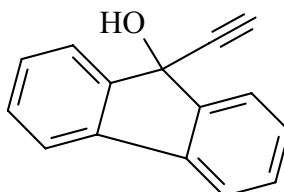
R_f = 0,28 (Cyclohexan/ Dichlormethan/ Triethylamin 4 : 1 : 0.15)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz) : δ (ppm) = 7.0 (pt, $^3J_{HH} = 7.3 \text{ Hz}$, H4, 1 H), 6.65 (d, $^3J_{HH} = 7.5 \text{ Hz}$, H5, 1 H), 6.4 (d, $^3J_{HH} = 7.2 \text{ Hz}$, H3, 1 H), 3.43 (s, $-OCH_3$, 3 H), 2.35 (s, $-CH_3$ an C6, 3 H), 1.6 (m, $-CH_2-$

, 6 H), 1.15 (m, Sn-CH₂-, 6 H), 0.9 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, -CH₃, 9 H).

¹³C-NMR (C₆D₆, 100 MHz) : δ (ppm) = 161.3 (C2), 142.4 (C6), 128.9 (C4), 121.5 (C5), 112.0 (C3), 107.7 (C1), 85.6 (C2-Alkin), 78.8 (C1-Alkin), 54.9 (-OCH₃), 29.1-26.9 (-CH₂-, 6 C), 20.5 (-CH₃ an C6), 13.5 (-CH₃, 3 C), 8.3 (Sn-CH₂-, 3 C).

4.2.17 9-Ethynylfluoren-9-ol 28



Zu 100 ml (50 mmol) einer Ethynylmagnesiumbromidlösung in Tetrahydrofuran tropft man vorsichtig bei -10 °C eine Lösung von 9.01 g (50 mmol) 9-Fluorenol in 50 ml Tetrahydrofuran zu. Anschließend erwärmt man langsam auf 0 °C, rührt zwei Stunden bei dieser Temperatur und läßt dann über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Man quencht mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und extrahiert dreimal mit jeweils 30 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel 1 (Cyclohexan/ EE 4 : 1) erhält man 8.56 g (41.5 mmol, 83 % d. Th.) in Form eines gelb-orangen Feststoffs.

C₁₅H₁₀O M = 206.24 g/ mol

Ausbeute : 8.56 g (41.5 mmol, 83 % d. Th.)

R_f : 0.68 (Cyclohexan/ EE 4 : 1)

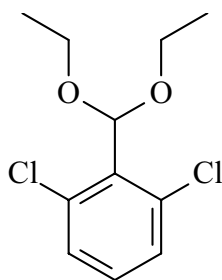
GC-MS : 206 u (RT.: 8.35 Min)

EI-MS (70 eV) : $m/z = 206$ (M^+ , 93 %), 189 ($M^+ - OH$, 95 %), 178 ($M^+ - CO$, 100 %), 164 ($M^+ - C_2H_2O$, 13 %), 152 ($M^+ - C_3H_2O$, 27 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz) : δ (ppm) = 7.50-7.00 (m, 8 H), 3.54 (s, Ethinyl-H, 1 H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz) : δ (ppm) = 143.57 (C1, 2 C), 141.58 (C2, 2 C), 133.56 (C5, 2 C), 129.50 (C4, 2 C), 126.36 (C6, 2 C), 122.66 (C3, 2 C), 81.87 (Ethinyl-CH), 80.62 (Benzyl-C), 78.73 (Ethinyl-C).

4.2.18 2,6-Dichlorbenzyliden-*o,o*-diethylacetal **40b**



Zu 1.75 g (10 mmol) Aldehyd **39**, 50 mg (0.6 mmol) Ammoniumnitrat und 0.58 ml (10 mmol) Ethanol gibt man 1.7 ml (10 mmol) *ortho*-Ameisensäureethylester. Man läßt die Lösung unter zwei Wochen unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur stehen. Anschließend quencht man die Reaktion mit 10 ml Pyrrolidin, filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Nach säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel 1 (Cyclohexan/ EE 9 : 1) erhält man 0.42 g (1.69 mmol, 17 % d.Th.) an Acetal **40b** in Form eines farblosen Öls.

$C_{11}H_{14}Cl_2O_2$ $M = 248$ g/ mol

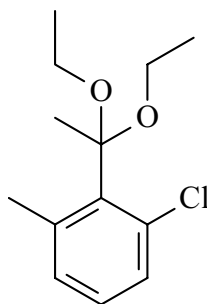
Ausbeute : 0.42 g (1.69 mmol, 17 % d.Th.)

R_f : 0.63 (Cyclohexan/ EE 9 : 1)

GC-MS : 248 u (RT.: 6.60 Min)

EI-MS (70 eV) : $m/z = 248$ (M^+ , 3 %), 205 ($M^+ - OC_2H_5$, 74 %), 175 ($M^+ - OC_4H_9$, 100 %).

4.2.19 2-Chlor-6-methylbenzyliden-*o,o*-diethylmethylketal **41b**



Zu einer Lösung von 0.17 g (0.69 mmol) Acetal **40b** in 10 ml Tetrahydrofuran tropft man langsam bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.5 ml (0.75 mmol) einer 1.5 molaren *n*-Butyllithiumlösung und rührt eine halbe Stunde bei dieser Temperatur. Man erwärmt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur, kühlt wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und gibt langsam 0.05 ml (0.7 mmol) Iodmethan zu. Nachdem man eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt hat erwärmt man erneut auf Raumtemperatur, kühlt dann wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und tropft langsam 1 ml (1.5 mmol) einer 1.5 molaren *n*-Butyllithiumlösung zu. Nach erneutem Erwärmen auf Raumtemperatur, kühlt man die Reaktionslösung wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und tropft langsam 0.14 ml (2.1 mmol) Methyljodid zu, rührt weitere 2 Stunden und erwärmt dann auf Raumtemperatur. Man quencht die Reaktion mit 5 ml Wasser, extrahiert dreimal mit jeweils 10 ml Dichlormethan, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Nach Destillation mit einer Kugelrohrdestillationsapparatur erhält man 0.11 g (0.43 mmol, 63 % d.Th.) Ketal **41b** in Form eines farblosen Öls.

$C_{13}H_{19}ClO_2$ $M = 242.75\text{ g/mol}$

Ausbeute : 0.11 g (0.43 mmol, 63 % d.Th.)

R_f : 0.66 (Cyclohexan/ EE 9 : 1)

GC-MS 242 u (RT.: 6.59 Min)

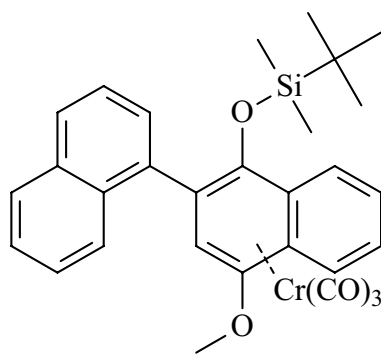
EI-MS (70 eV) : $m/z = 242$ (M^+ , 12 %), 227 ($M^+ - CH_3$, 100 %).

4.3 Durchgeführte Anellierungen

4.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **67**, **74** und **75** unter *in situ* Schützung der hydrochinoiden Hydroxygruppe

Eine Lösung von 2 mmol optisch aktivem Carbenkomplex, 1.1 ml (8 mmol) Triethylamin, 1.2 g (1.8 mmol) *tert.*-Butyldimethylsilylchlorid und 4 Äquivalenten Alkin in 5 ml Dichlormethan wird in drei Entgasungszyklen von Sauerstoffresten befreit und auf 40 °C (unter Rückfluß) erwärmt. Anschließend filtert man über Celite, entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel.

4.3.1.1 Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-2-(1'-naphthyl)-4-methoxy-1-*tert.*-butyldimethylsilyloxynaphthalen]chrom(0) **67**



Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 1 (PE/ Dichlormethan 5 : 1 , -5 °C) liefert 0.33 g (0,6 mmol, 30 % d. Th.) von Komplex **67** in Form eines gelben Feststoffs.

$C_{30}H_{30}O_5CrSi$ $M = 550,65$ g/mol

Ausbeute : 0,33 g (0,6 mmol, 30 % d. Th.)

R_f = 0,20 (PE/Dichlormethan, 5 : 1)

IR (PE) : $\nu[\text{cm}^{-1}] (\nu_{\text{co}}) = 1955 (\text{vs}), 1892 (\text{vs}).$

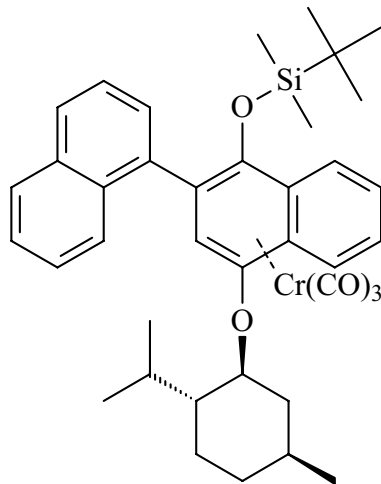
HR-MS : ber.: 550,1268
gef.: 550,1267

EI-MS (70eV) $m/z (\%) = 550,0 (10) [\text{M}^+]; 466 (100) [\text{M}^+ - 3 \text{CO}]; 414 (25) [\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3].$

$^1\text{H-NMR}$ (500 Mhz, CDCl_3): $\delta = 8,15 (\text{d}, {}^3J_{\text{HH}} = 8,84 \text{ Hz}, 1 \text{ H}, \text{HAr}); 8,14 (\text{dd}, {}^3J_{\text{HH}} = 7,79 \text{ Hz}, {}^4J_{\text{HH}} = 0,69 \text{ Hz}, 1 \text{ H}, \text{HAr}); 8,11 (\text{d}, {}^3J_{\text{HH}} = 8,74 \text{ Hz}, 1 \text{ H}, \text{HAr}); 7,92 (\text{d}, {}^3J_{\text{HH}} = 8,25 \text{ Hz}, 2 \text{ H}, \text{HAr}); 7,77 (\text{d}, {}^3J_{\text{HH}} = 8,35 \text{ Hz}, 1 \text{ H}, \text{HAr}); 7,62 (\text{dd}, {}^3J_{\text{HH}} = 8,05 \text{ Hz}, {}^3J_{\text{HH}} = 7,65 \text{ Hz}, 1 \text{ H}, \text{HAr}); 7,58-7,42 (\text{m}, 4 \text{ H}, \text{HAr}); 5,58 (\text{s}, 1\text{H}, \text{HAr}(\text{Cr}(\text{CO})_3)); 3,86 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{OCH}_3); 0,85 (\text{s}, 9 \text{ H}, \text{SiC}(\underline{\text{CH}}_3)_3); -0,17, -0,11 (\text{s}, 6 \text{ H}, \text{SiCH}_3) \text{ ppm}.$

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 Mhz, CDCl_3): $\delta = 233,2 (3 \text{ C}, \text{CO}); 143,9 (1 \text{ C}; \text{C1}'); 133,8, 132,8 (2 \text{ C}, \text{C4a}', \text{C8a}'); 133,0 (1 \text{ CH}, \text{C4}'); 129,3, 128,9, 128,5, 127,4 (4 \text{ CH}, \text{C5}, \text{C8}, \text{C5}', \text{C8}'); 126,6, 126,2, 125,7, 125,4, 124,3, 123,8 (6 \text{ CH}, \text{C6}, \text{C7}, \text{C2}', \text{C3}', \text{C6}', \text{C7}'); 125,8 (1 \text{ C}); 78,9 (\text{HCAr}(\text{Cr}(\text{CO})_3)); 57,2 (1 \text{ C}, \text{OCH}_3); 25,7 (3 \text{ C}, \text{SiC}(\underline{\text{CH}}_3)_3); 11,1 (1 \text{ C}, \text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3); 1,1 (2 \text{ C}, \text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3) \text{ ppm}.$

4.3.1.2 1, 2, 3, 4, 4a, 8a- η^6 -Tricarbonyl[(1-*tert.*-butyldimethylsilyloxy)-4-(1*R*,2*S*,5*R*)-menthoxy-2-(1-naphthyl)naphthalen]chrom(0) 74



Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 1 (PE/ Dichlormethan 5 : 1 , 0 °C) liefert 0.41 g (0,61 mmol, 34 % d. Th. bezogen auf mmol Carbenkomplex 1) von Komplex **74** in Form eines orange-gelben Feststoffs.

$C_{39}H_{46}CrO_5Si$ $M = 674.87 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 0.41 g (0.61 mmol, 34 % d. Th.)

R_f : 0.33 (PE/ Dichlormethan 5 : 1 , 0 °C)

IR (PE) : $\nu [cm^{-1}] (\nu_{co}) = 1967 \text{ (vs)}, 1897 \text{ (vs)}.$

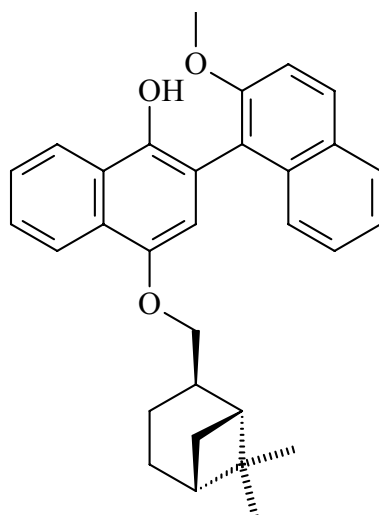
HR-MS : ber.: 590.2672 ($M^+ - 3CO$)
gef.: 590.2666

MS-EI (70 eV) : $m/z = 674.2 (M^+, 17 \%), 590.3 (M^+ - 3CO, 100 \%), 538.3 (M^+ - Cr(CO)_3, 53 \%),$

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125 MHz) : $\delta \text{ (ppm)} = 234.9, 234.5, 234.3, 234.2 \text{ (4 } Cr(CO)_3), 159.8, 156.1, 155.3, 155.1, 154.4, 154.3, 145.7, 145.3 \text{ (Ar-C, 8)}$

C), 141.3-123.6 (Ar-C, Ar-CH), 108.8-94.1 (Ar-C), 79.3-79.6 (Ar-CH, 4 C), 78.0-77.3 (HCO, 4 C), 49.5-48.2 (4 CH), 42.2-39.3 (CH₂), 34.8-14.5 (CH₂, CH, CH₃, C(CH₃)₃), -2.8 – 4.3 (4 SiCH₃).

4.3.1.3 1-Hydroxy-4-(1*S*,2*S*,5*S*)-(-)-myrtanyloxy-2-(1-2-methoxynaphthyl)-naphthalen **75**



Die zweifache säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 2 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 1 : 0.15 %, -10 °C) liefert 0.12 g (26.5 mmol, 13 % d. Th.) von Verbindung **75** in Form eines gelben Feststoffs.

C₃₁H₃₂O₃ M = 452.59 g/ mol

Ausbeute : 0.12 g (26.5 mmol, 13 % d. Th.)

R_f : 0.22 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 1 : 0.15 %, -10 °C)

HR-MS : ber.: 452.2351
gef.: 452.2343

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz) : δ (ppm) = 8.28 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, H5, 1 H), 8.18 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, H5', 1 H), 7.79 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, H8', 1 H),

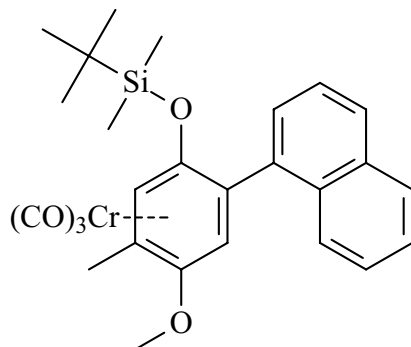
7.73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, H4', H8, 2 H), 7.43 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H7', 1 H), 7.32 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H6, 1 H), 7.20-7.05 (m, H6', H3', H7, 3 H), 6.81 (s, H3, 1 H), 3.90 (m, br, H₂CO, 2 H), 3.55 (s, -OCH₃, 3 H), 2.40 (m, CH, 1 H), 2.25 (m, CH, 1 H), 2.04 (m, CH, 1 H), 1.85-1.62 (m, CH₂, 4 H), 1.20, 1.07 (s, CH₃, 6 H), 0.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, CH₂, 2 H).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125 MHz) : δ (ppm) = 157.1 (C2'), 155.5 (C4), 144.3 (C1), 134.5 (C8a'), 132.7 (C4'), 131.7 (C4a'), 130.7 (C5'), 129.8 (C8'), 129.6 (C8a), 129.4 (C7), 129.0 (C4a), 128.9 (C7'), 128.5 (C6), 126.5 (C6'), 126.1 (C5), 123.9 (C8), 123.0 (C3'), 116.2 (C2), 113.6 (C1'), 111.1 (C3), 76.0 (H₂CO), 56.0 (-OCH₃), 42.8, 42.3, 41.0 (3 CH), 40.9 (C), 39.1 (CH₂), 35.1, 34.7 (2 CH₂), 26.7, 26.5 (2 CH₃).

4.3.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 76, 77, 84 und 85.

Eine Lösung von 2 mmol optisch aktivem Carbenkomplex und 4 Äquivalenten Alkin in 5 ml Dichlormethan wird in drei Entgasungscyclen von Sauerstoffresten befreit und auf 40 °C (unter Rückfluß) erwärmt. Anschließend filtert man über Celite, entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und nimmt den Rückstand in 10 ml Dichlormethan auf. Bei 0 °C gibt man 0.5 ml (4 mmol) 2,6-Lutidin und 0.42 ml (1.8 mmol) *tert.*-Butyldimethylsilyltriflat zu und läßt in einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmen, entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel.

4.3.2.1 1, 2, 3, 4, 5, 6,- η^6 -Tricarbonyl[(1-*tert*.-Butyldimethylsilyloxy)-4-methoxy-5-methyl-2-(1-naphthyl)benzen]chrom(0) 76



Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 1 (PE / Dichlormethan, 5 : 1, -10 °C) liefert 0.149 g (0.29 mmol, 58 % d. Th.) an Komplex **76** in Form eines gelben Feststoffes.

$C_{27}H_{30}CrO_5Si$ $M = 514.61 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 0.149 g (0.29 mmol, 58 % d. Th.)

R_f : 0.32 (PE/ Dichlormethan 5 : 1, -10 °C)

IR (PE) : $\nu[\text{cm}^{-1}]$ (ν_{CO}) = 1955 (vs A_1), 1895 (s, E).

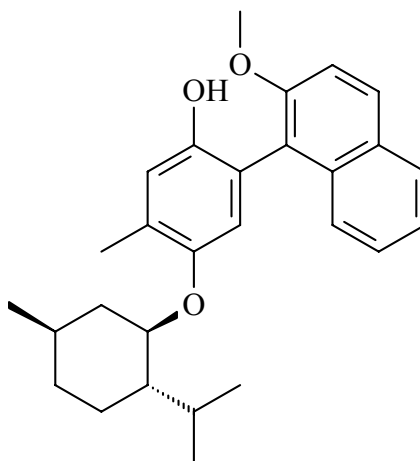
HR-MS : ber.: 514.1267
gef.: 514.1259

MS-EI (70 eV) : $m/z = 514.0$ (M^+ , 3 %), 430.0 ($M^+ - 3\text{CO}$, 54 %), 378.1 ($M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$, 21 %), 321.1 ($M_{378}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$, 100 %), 306.0 ($M_{321}^+ - \text{CH}_3$, 16 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz, -70 °C) : δ (ppm) = 8.25-8.12 (m, br, $\text{H}_{4'}$, 2 H), 8.11-7.95 (m, br, $\text{H}_{8'}$, 2 H), 7.8-7.15 (m, br, $\text{H}_{2'}$, $\text{H}_{7'}$, 4 H), 7.11-6.95 (m, br, $\text{H}_{6'}$, 2 H), 6.90-6.75 (m, br, $\text{H}_{3'}$, 2 H), 5.30 (s, H_3 , 2 H), 5.05 (s, H_6 , 2 H),

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125 MHz, $-70\text{ }^\circ\text{C}$) : δ (ppm) = 234.8 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$, br), 138.6, 138.4 ($\text{C1}'$, 2 C), 134.1, 133.8 (C4a , 2 C), 131.6, 131.4 ($\text{C8a}'$, 2 C), 129.1, 128.9 ($\text{C8}'$, 2 C), 128.3 ($\text{C5}'$), 126.4, 126.1, 126.0, 125.9, 125.8, 125.4, 124.9 ($\text{C3}'$, $\text{C4}'$, $\text{C6}'$, $\text{C7}'$), 122.7 ($\text{C2}'$, br), 101.9, 101.8 (C6 , 2 C), 83.5, 83.4 (C3 , 2 C), 56.5, 55.1 ($-\text{OCH}_3$, 2 C), 25.4, 24.9 ($-\text{SiC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$, 6 C), 17.9, 17.7 ($-\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$, 16.5, 16.2 (Benzyl- CH_3 , 2 C), -4.3, -4.4, -4.7, -5.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, 4 C).

4.3.2.2 1-Hydroxy-4-(1*R*, 2*S*, 5*R*)-(-)-menthyloxy-5-methyl-2-(1-2-methoxynaphthyl)benzen 77



Die zweifacher säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 2 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 1 : 0.15 %, $-10\text{ }^\circ\text{C}$). liefert 0.04 g (0.9 mmol, 9 % d. Th.) an Komplex **77** in Form eines orange-gelben Feststoffs.

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_3$

$M = 418.58\text{ g/mol}$

Ausbeute :

0.04 g (0.9 mmol, 9 % d. Th.)

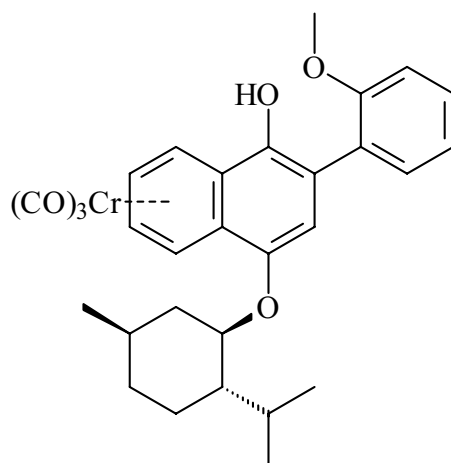
R_f :

0.25 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 1 : 0.15 %, $-10\text{ }^\circ\text{C}$)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz) : δ (ppm) = 8.62 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, H8', 1 H), 7.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, H5', 1 H), 7.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.15$ Hz, H4', 1 H), 7.47 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H7', 1 H), 7.28 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H6', H3', 2 H), 6.82 (s, H3, 1 H), 6.79 (s, H6, 1 H), 3.59 (m, br, HCO, 1 H), 3.48 (s, $-\text{OCH}_3$, 3 H), 2.19-2.08 (m, br, CH, 1H), 1.67-1.50 (m, br, CH_2 , 2 H), 1.33 (s, CH_3 , 3 H), 1.20 (m, CH, 1 H), 1.08-1.04 (m, CH, 1 H), 0.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH_3 , 3 H), 0.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH_3 , 3 H), 0.86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH_3 , 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz) : δ (ppm) = 160.4 (C2'), 148.6 (C4), 147.5 (C1), 135.5 (C8a'), 130.6 (C4'), 129.7 (C4a'), 128.4 (C5'), 128.2 (C7'), 127.8 (C6'), 127.8 (C8'), 126.5 (C5), 125.6 (C3'), 124.4 (C6), 124.6 (C2), 112.8 (C3), 105.9 (C1'), 87.3 (HCO), 55.8 ($-\text{OCH}_3$), 47.4 (CH), 41.1 (CH_2), 34.5 (CH_2), 31.4 (CH), 27.4, 27.0 (CH_3), 26.6 (CH), 23.5 (CH_2), 16.3 (Benzyl- CH_3).

4.3.2.3 4a, 5, 6, 7, 8, 8a- η^6 -Tricarbonyl[1-Hydroxy-4-(1*R*,2*S*,5*R*)-menthoxy-2-(1-2-methoxyphenyl)naphthalen]chrom(0) 84



Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 1 (PE/ Dichlormethan 3 : 1, -10°C) lieferte 0.033 g (0,05 mmol, 5 % d. Th.) an Komplex 84 in Form eines gelben Feststoffs.

$C_{36}H_{46}CrO_6Si$ $M = 654.84 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 0.033 g (0,05 mmol, 5 % d. Th.)

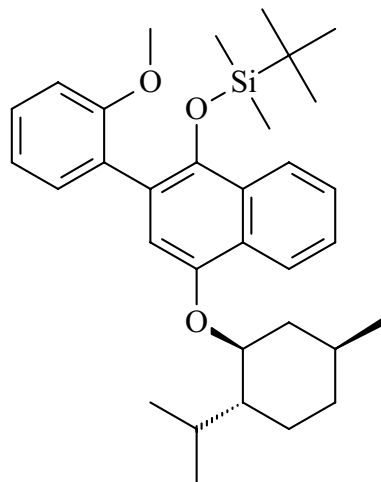
R_f : 0.22 (PE/ Dichlormethan 3 : 1, -10 °C)

IR (PE) : $\nu[\text{cm}^{-1}]$ (ν_{co}) = 1965 (vs, A_1), 1902, 1892 (vs, E).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz) : δ (ppm) = 8.43-6.35 (m, br, H-Ar, 10 H), 4.95-4.80 (m, br, H-Ar, 4 H), 4.46-4.36 (m, H-Ar, 4H), 3.85 (m, br, 2 CHO, 2 H), 3.4 (s, 2 $-OCH_3$, 6 H), 2.3 (s, 2 CH_3 , 6 H), 1.85-0.60 (m, CH, CH_2 , CH_3 , 34 H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz) : δ (ppm) = 238.0, 233,8 (2 $Cr(CO)_3$), 158.02, 157.27 (2 $C2'$), 148.71, 148.53 (2 $C4$), 141.18, 141.14 (2 $C1$), 132.31, 132.01 (2 $C4'$), 131.64, 131.45 (2 $C6'$), 127.14, 126.95(2 $C1'$), 121.25, 120.54 (2 $C5'$), 117.37 ($C2$), 111.67, 111.54, 111.29, 111.17 (2 $C4a$, 2 $C8a$), 106.23 ($C3$), 103.71, 103.61 (2 $C6$), 101.07, 100.82 (2 $C7$), 77.88, 77.85 (2 CHO), 55.18, 55.02 (2 $-OCH_3$), 49.60, 49.58 (2 CH), 40.62, 40.60 (2 CH_2), 34.80, 34.78 (2 CH_2), 31.44, 31.40 (2 CH), 25.80, 25.77 (2 CH_3), 23.46, 23.44 (2 CH_3), 22.50, 22.48 (2 CH_3), 21.66, 21.65 (2 CH_3), 18.73, 18.53 (2 CH_2), 16.83, 16.80 (2 CH_3), 14.58, 14.55 (2 $C(CH_3)_3$), -3.77, -3.84, -4.39, -4.44 (4 $SiCH_3$).

4.3.2.4 (1-*tert.*-Butyldimethylsilyloxy)-4-(1*R*,2*S*,5*R*)-menthoxy-2-(1-2-methoxyphenyl)naphthalen **85**



Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 1 (PE/ Dichlormethan 3 : 1, 0 °C) liefert 0.21 g (0.41 mmol, 41 % d. Th.) von **85** in Form eines gelben Feststoffs.

$C_{33}H_{46}O_3Si$ $M = 518.81 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 0.21 g (0.41 mmol, 41 % d. Th.)

R_f : 0.17 (PE/ Dichlormethan 3 : 1, 0 °C)

HR-MS : ber.: 518.3216
gef.: 518.3212

MS-EI (70 eV) : $m/z = 518.3 (M^+, 18 \%), 439.1 (M^+ - 3CO, 22 \%), 380.1 (M^+ - Cr(CO)_3, 25 \%), 138.1 (C_{10}H_{19}^+, 100\%).$

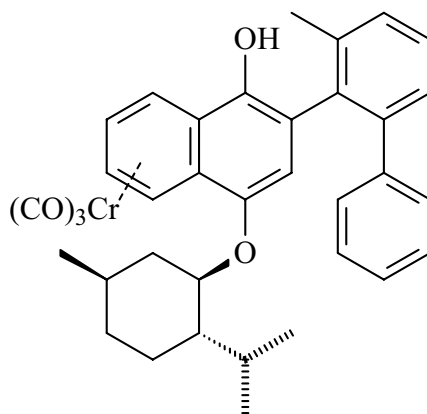
¹H-NMR (d₆-Aceton, 500 MHz) : δ (ppm) = 8.10 (m, br, H5, 1 H), 7.92 (dd, $^3J_{HH} = 5.6 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 3.3 \text{ Hz}$, H8, 1 H), 7.76 (dd, $^3J_{HH} = 5.5 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 3.3 \text{ Hz}$, H6, 1 H), 7.68 (dd, $^3J_{HH} = 5.5 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 3.2 \text{ Hz}$, H7, 1 H), 7.49 (pt, , $^3J_{HH} = 7.7 \text{ Hz}$, H4', 1 H), 7.34 (d, $^3J_{HH} = 7.5 \text{ Hz}$, H3', 1 H), 7.13 (d, $^3J_{HH} = 8.4 \text{ Hz}$, H6', 1

H), 7.05 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H5', 1H), 7.01 (s, H3, 1 H), 3.78 (s, -OCH₃, 3 H), 2.18 (m, br, 1 H), 1.94 (m, br, 2 H), 1.49 (s, CH, 1 H), 0.95-0.82 (m, 6 -CH₃, 18 H), 0.13 (s, Si(CH₃)₂, 6 H).

4.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 78 -83 und 86-90.

Eine Lösung des optisch aktiven Carbenkomplexes und 4 Äquivalenten Alkin in 5 ml *tert*-Butylmethylether wird in drei Entgasungscyclen von Sauerstoffresten befreit (*freeze, pump and thaw*) und auf 55 °C (unter Rückfluß) erwärmt. Anschließend filtert man über Celite, entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel 2 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 1 : 0.15 %, -10 °C).

4.3.3.1 4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(1*R*, 2*S*, 5*R*)-(-)-menthyloxy-2-(6-methyl-2-phenylphenyl)naphthalen]chrom(0) 78



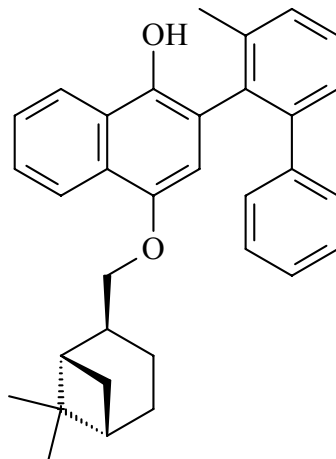
Die zweifache säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 2 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 1 : 0.15 %, -10 °C) liefert 0.13 g (0.22 mmol, 22 % d. Th.) an Komplex **78** in Form eines gelben Feststoffs.

C₃₆H₃₆CrO₅ M = 600.67 g/ mol

Ausbeute : 0.13 g (0.22 mmol, 22 % d. Th.)

R_f :	0.25 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 1 : 0.15 %)
IR (PE) :	$\nu[\text{cm}^{-1}]$ (ν_{co}) = 1972.6 (vs A ₁), 1909.2, 1899.6 (vs, E).
HR-MS :	ber.: 600.1967 gef.: 600.1966
MS-EI (70 eV) :	m/ z = 600.2 (M ⁺ , 86 %), 516.2 (M ⁺ -3CO, 73 %), 464.2 (M ⁺ -Cr(CO) ₃ , 23 %), 326.1 (M _{464.2} ⁺ -C ₁₀ H ₁₈ , 100 %).
¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz) :	δ (ppm) = 7.56-7.50 (m, br, H, 1 H), 7.43-7.37 (m, br, H, 1 H), 7.31 (pt, br, ³ J _{HH} = 7.9 Hz, H-Ar, 3 H), 7.22 (pt, ³ J _{HH} = 7.6 Hz, H-Ar, 1 H), 7.14 (d, br, ³ J _{HH} = 7.6 Hz, H-Ar, 1 H), 7.06 (d, br, ³ J _{HH} = 7.0 Hz, H-Ar, 1 H), 7.04 (d, br, ³ J _{HH} = 7.9 Hz, H-Ar, 1 H), 6.98 (pt, br, ³ J _{HH} = 7.6 Hz, H-Ar, 1 H), 6.32 (s, H ₃ , 1H), 6.27 (d, br, ³ J _{HH} = 6.7 Hz, H-Ar, 2 H), 4.73-4.66 (m, H-Ar, 2 H), 3.95 (m, HCO, 1 H), 2.37-2.33 (m, br, CH, 1 H), 2.31 (s, Benzyl-CH ₃ , 3 H), 2.25 (m, CH ₂ , 2 H), 1.75-1.32 (m, CH, CH ₂ , 8 H), 1.13 (d, br, ³ J _{HH} = 7.0 Hz, CH ₂ , 2 H), 1.10 (d, ³ J _{HH} = 7.0 Hz, CH ₃ , 3 H), 0.98 (d, ³ J _{HH} = 7.0 Hz, CH ₂ , 2 H), 0.89 (d, ³ J _{HH} = 6.4 Hz, CH ₃ , 3 H), 0.76 (d, ³ J _{HH} = 7.0 Hz, CH ₃ , 3 H), 0.72 (d, ³ J _{HH} = 7.0 Hz, CH, 1 H).
¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz) :	δ (ppm) = 233.3 (Cr(CO) ₃), 147.7 (C4), 144.1 (C1), 139 (C6'), 136.9 (C1'), 134.6 (C1''), 133.0 (C2'), 131.1, 130.0, 130.0, 129.9, 129.8, 129.7, 129.2, 127.9 (8 CH-Ar), 115.3 (C2), 108.5 (C3), 92.7, 92.6 (C4a, C8a), 92.3, 92.1 (C7, C6), 86.7, 86.3 (C5, C8), 78.8 (HCO), 49.1 (CH), 40.9 (CH ₂), 35.5 (CH ₂), 32.2 (CH), 28.0 (CH), 25.5 (CH ₃), 22.7 (CH ₂), 21.3 (CH ₃), 20.8 (CH ₂), 18.2 (CH ₃).

4.3.3.2 1-Hydroxy-4-(1*S*, 2*S*, 5*S*)-(-)-myrtanyloxy-2-(6-methyl-2-phenylphenyl)naphthalen **79**



Die zweifache säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 2 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 2 : 0.15 %, -10 °C) liefert 0.08 g (0.16 mmol, 32 % d. Th.) an Komplex **79** in Form eines violetten Feststoffs.

$C_{33}H_{34}O_2$ $M = 462.63 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 0.08 g (0.16 mmol, 32 % d. Th.)

R_f : 0.21 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 2 : 0.15 %, -10 °C)

IR (PE) : $\nu [cm^{-1}]$ (ν_{co}) = 1977.6 (vs A_1), 1907.3, 1898.6 (vs, E).

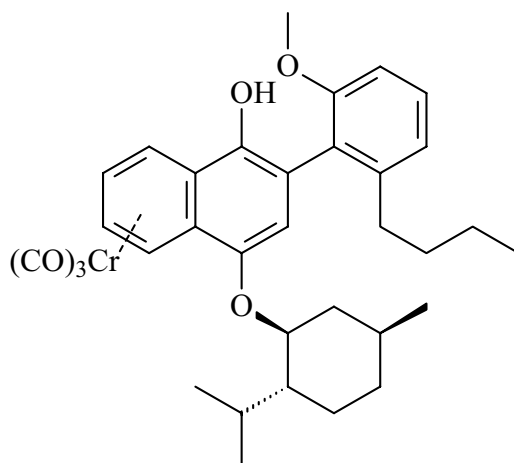
HR-MS : ber.: 462.2558
 gef.: 462.2558

MS-EI (70 eV) : $m/z = 462.3$ (M^+ , 33 %).

1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz) : δ (ppm) = 8.50-8.42 (m, ArH, 2 H), 7.37-7.15 (m, ArH, 7 H), 6.93-6.82 (m, ArH, 3 H), 6.33 (s, H₃, 1 H), 3.55-3.35 (m, CH₂, 2 H), 2.17 (s, br, Benzyl-CH₃, 3 H), 2.05-1.25 (m, 3 CH₂, 3 CH, 9 H), 1.21, 0.85 (s, CH₃, 6 H).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100 MHz) : δ (ppm) = 148.9 (C4), 143.6 (C1), 142.2 (C6'), 141.4 (C1'), 138.6 (C1'), 134.9 (C2'), 132.5 (C1''), 130.5 (C5'), 129.7 (C4''), 129.4 (C5''), 129.2 (C5'), 128.6 (C4'), 128.0 (C3''), 127.9 (C5'), 127.8 (C7), 127.5 (C4''), 126.8 (C8a), 126.4 (C4a), 125.9 (C6), 125.5 (C3'), 122.5 (C5), 122.2 (C8), 118.8 (C2), 106.8 (C3), 77.1 (-CH₂O-), 46.5 (tert.-C), 42.8, 42.7, 35.0 (3 CH), 30.5, 26.5, 24.2 (3 CH₂), 23.8, 23.7, 18.5 (3 CH₃)

4.3.3.3 4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthyloxy-2-(6-*n*-butyl-2-methoxyphenyl)naphthalen]chrom(0) 80



Die zweifache säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 2 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 1 : 0.15 %) liefert 0.18 g (0.30 mmol, 15 % d. Th.) an **80**, als Gemisch von vier Diastereomeren, in Form eines orangen Feststoffs.

$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{CrO}_6$ $M = 596.68 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 0.18 g (0.30 mmol, 15 % d. Th.)

R_f : 0.16 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 1 : 0.15 %, -10 °C)

IR (PE) : $\nu[\text{cm}^{-1}]$ (ν_{co}) = 1965.1 (vs A₁), 1895.7 (vs, E).

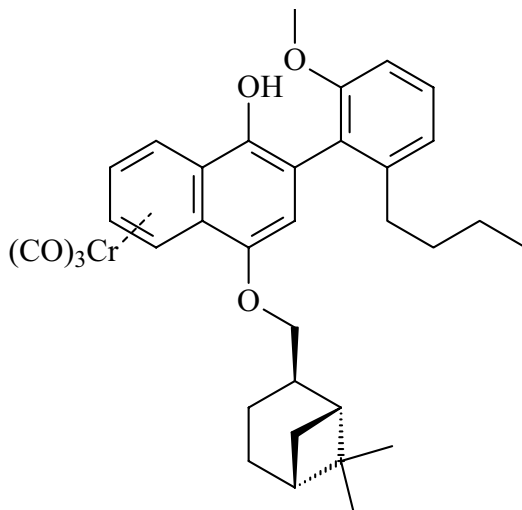
HR-MS : ber.: 512.2385 ($M^+ - 3CO$)

gef.: 512.2374

MS-EI (70 eV) : m/z = 596.1 (M^+ , 11 %), 512.1 ($M^+ - 3CO$, 17 %), 460.1 ($M^+ - Cr(CO)_3$, 11 %), 322.1 ($M_{460.1}^+ - C_{10}H_{18}$, 100 %).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125 MHz) : δ (ppm) = 235.2, 234.8, 234.4, 234.3 (4 $Cr(CO)_3$), 158.2, 158.1, 158.1, 158.0 (4 Ar-C), 148.0, 147.9, 147.6, 147.6 (4 Ar-C), 145.0, 144.9, 144.9 (3 Ar-C), 143.1(Ar-CH), 139.3, 128.3, 138.0, 137.8 (Ar-CH), 133.6, 133.0, 132.7, 132.3, 131.9, 130.9, 130.1, 129.8, 129.7, 129.5, 129.2, 127.1, 126.6, 126.2, 125.9, 125.7, 125.4, 125.2, 123.1, 122.8, 122.6, 122.5, 122.1, 122.0, 121.9, 121.7 (Ar-C, Ar-CH), 117.7, 116.7, 114.4, 113.0, 111.8 (4 Ar-C), 109.7, 109.5, 109.2, 109.1, 108.8, 108.6, 108.4 (Ar-C), 78.2, 77.9, 76.7, 74.2, 73.7, 71.3, 68.1, 67.9 (Ar-C, HCO), 55.4, 55.3 (OCH_3), 50.5, 48.8, 48.6, 46.9, 45.8 (CH), 41.8, 41.6, 41.0, 40.6, 40.5, 40.2, 39.3 (2 CH_2), 34.9-21.1 (CH, CH_2 , CH_2 , CH_3), 17.2, 16.7, 16.6, 16.5, 14.4, 14.3, 14.2, 14.1, 12.6, 11.3 (CH_3).

4.3.3.4 4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(1*S*,2*S*,5*S*)-(-)-myrtanyloxy-2-(6-*n*-butyl-2-methoxyphenyl)naphthalen]chrom(0) **81**



Die dreifache säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 2 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 1 : 0.15 %, -10 °C) liefert 0.07 g (0.12 mmol, 8 % d. Th.) an **81**, als Gemisch von zwei Diastereomeren, in Form eines orange-gelben Feststoffs.

$C_{34}H_{38}CrO_6$ $M = 594.67 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 0.07 g (0.12 mmol, 8 % d. Th.)

R_f : 0.21 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 1 : 0.15 %)

IR (PE) : $\nu[\text{cm}^{-1}]$ (ν_{co}) = 1975 (vs A_1), 1911, 1897 (vs, E).

HR-MS : ber.: 510.2226 ($M^+ - 3\text{CO}$)
gef.: 510.2236

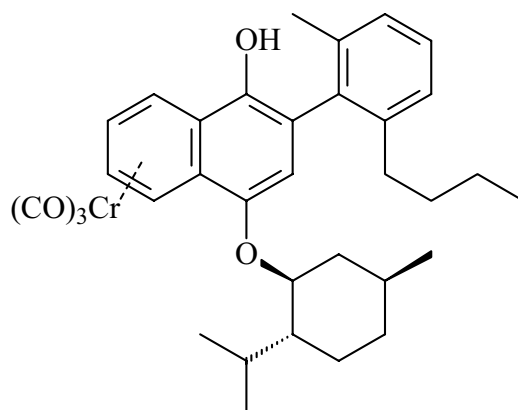
MS-EI (70 eV) : $m/z = 594.2$ (M^+ , 6 %), 510.2 ($M^+ - 3\text{CO}$, 43 %), 458.3 ($M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$, 61 %), 322.2 ($M_{458.3}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{18}$, 100 %).

$^1\text{H-NMR}$ (Toluen- d_8 , 500 MHz) : δ (ppm) = 7.58 (m, H7, 2 H), 7.16 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$, H4', 2 H), 6.93 (d, br, $^3J_{\text{HH}} = 5.8 \text{ Hz}$, H5', 2 H), 6.87 (d,

$^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, H3', 2 H), 6.49 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$, H5, 1 H), 6.31 (2 s, H3, 2 H), 6.25-6.19 (m, H6, H8, 4 H), 3.6-3.5 (m, 2 CH₂O, 4 H), 3.21 (2 s, 2 OCH₃, 6 H), 2.50-2.43 (m, 2 CH₂, 4 H), 2.05-1.97 (m, 4 CH, 4 H), 1.92-1.90 (m, 2 CH, 2 H), 1.80 (m, 2 CH₂, 4 H), 1.70 (m, 2 CH₂, 4 H), 1.60 (m, 2 CH₂, 4 H), 1.35.131 (m, 4 CH₂, 8 H), 1.26 (s, 2 CH₃, 6 H), 1.21 (s, 2 CH₃, 6 H), 0.88 (m, CH₂, 4 H), 0.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.17 \text{ Hz}$, 2 CH₃, 6 H).

¹³C-NMR (Toluen-d₈, 125 MHz) : δ (ppm) = 232.83, 232.81 (2 Cr(CO)₃), 156.3, 156.1 (2 C2'), 152.0, 151.9 (2 C4), 148.2, 148.1 (2 C1), 140.1, 140.4 (2 C6'), 130.7, 130.2 (2 C4'), 123.4, 123.3 (2 C1'), 120.2, 120.0 (2 C5'), 118.6, 118.4 (2 C2), 113.7, 113.6 (C3'), 108.4, 108.3 (2 C8a), 104.7, 104.6 (2 C4a), 102.5, 102.2 (2 C3), 92.0, 91.9 (2 C7), 90.9, 90.8 (2 C6), 86.7, 86.6 (2 C5), 85.1, 85.0 (2 C8), 67.9, 67.8 (2 CH₂O), 55.1, 55.0 (2 OCH₃), 43.13, 43.11, 41.3, 41.2 (4 CH), 40.80, 40.77 (2 C), 39.4, 39.3 (2 CH₂), 35.3, 35.2 (2 CH), 34.1, 33.8 (2 CH₂), 33.4, 33.3 (2 CH₂), 31.7, 31.6 (4 CH₃), 24.2, 24.0 (2 CH₂), 23.4, 23.2 (2 CH₂), 18.7, 18.6 (2 CH₃).

4.3.3.5 4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthyloxy-2-(2-*n*-butyl-6-methylphenyl)naphthalen]chrom(0) 82



Die dreifache säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 2 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 1 : 0.15 %, -10 °C) liefert 0.22 g (0.38 mmol, 38 % d. Th. bezogen auf 1) an **82**, als Gemisch von zwei Diastereomeren, in Form eines orangen Feststoffs.

$C_{34}H_{40}CrO_5$ $M = 580.68 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 0.22 g (0.38 mmol, 38 % d. Th.)

R_f : 0.18 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 1 : 0.15 %)

IR (PE) : $\nu[\text{cm}^{-1}] (\nu_{\text{co}}) = 1971 (\text{vs } A_1), 1909, 1899 (\text{vs, E}).$

HR-MS : ber.: 496.2433 ($M^+ - 3\text{CO}$)
gef.: 496.2434

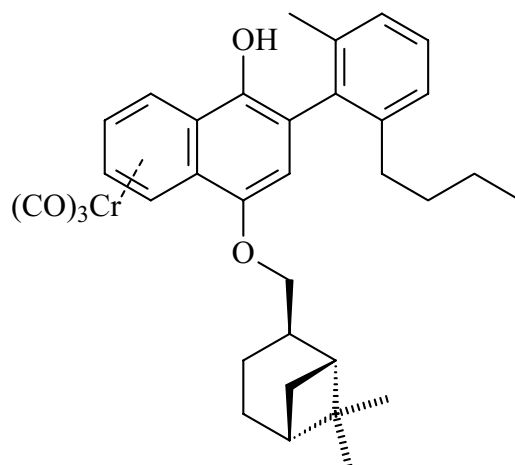
MS-EI (70 eV) : $m/z = 580.2 (M^+, 6 \%), 496.2 (M^+ - 3\text{CO}, 23 \%), 444.2 (M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3, 11 \%), 306.1 (M_{444.2}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{18}, 100 \%).$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz) : $\delta (\text{ppm}) = 7.75 (\text{m, br, H-Ar, 2 H}), 7.25-7.03 (\text{m, br, H-Ar, 4 H}), 6.4 (\text{br, H-Ar, H3, 2 H}), 4.90 (\text{m, br, H-Ar, 2 H}), 4.78 (\text{m, br, H-Ar, 2 H}), 4.46-4.36 (\text{m, br, H-Ar, 4 H}), 4.03 (\text{m, br, HCO, 2 H}), 2.65 (\text{m, br, Benzyl-CH}_2, 4 \text{ H}), 2.40 (\text{s, Benzyl-CH}_3, 6 \text{ H}), 2.20-0.8 (\text{m, 6 CH, 10 CH}_2, 8 \text{ CH}_3, 50 \text{ H}).$

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz) : $\delta (\text{ppm}) = 232.9, 232.8 (2 \text{ Cr}(\text{CO})_3), 146.7, 146.2 (2 \text{ C4}), 144.3, 144.2 (2 \text{ C1}), 141.8, 141.5 (2 \text{ C2}'), 138.4, 138.3 (2 \text{ C6}'), 135.9 (\text{C1}', \text{br}), 129.0, 128.9 (2 \text{ C4}'), 128.5, 128.3 (2 \text{ C5}'), 127.0, 126.6 (2 \text{ C3}'), 120.7, 120.1 (2 \text{ C2}), 108.3, 108.0 (2 \text{ C3}), 101.0, 100.1 (2 \text{ C8a}), 99.1, 98.9 (2 \text{ C4a}), 92.8, 92.4 (2 \text{ C7}), 91.9, 91.8 (2 \text{ C6}), 87.5, 87.3 (2 \text{ C5}), 86.3, 86.1 (2 \text{ C8}), 77.4, 77.1 (2 \text{ HCO}), 46.7, 46.0 (2$

CH), 40.3, 39.7 (2 CH₂), 31.7, 31.4 (2 CH₂), 30.9, 29.9 (2 CH₂), 24.7, 24.0 (4 CH₃), 23.2, 22.9 (2 CH), 21.4, 21.2 (2 CH), 15.0 (CH₃), 12.3, 11.8 (2 CH₃).

4.3.3.6 4a,5,6,7,8,8a-η⁶-Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(1*S*,2*S*,5*S*)-(-)-myrtanyloxy-2-(2-*n*-butyl-6-methylphenyl)naphthalen]chrom(0) **83**



Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 2 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 1 : 0.15 %, -10 °C) liefert 0.18 g (0.32 mmol, 32 % d. Th.) an **83**, als Gemisch von zwei Diastereomeren, in Form eines gelben Feststoffs.

C₃₄H₃₈CrO₅

M = 578.66 g/mol

Ausbeute :

0.18 g (0.32 mmol, 32 % d. Th.)

R_f :

0.17 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 1 : 0.15 %, -10 °C)

IR (PE) :

ν[cm⁻¹] (ν_{co}) = 1972 (vs A₁), 1909, 1899 (vs, E).

HR-MS :

ber.: 494.2277 (M-3CO)

gef.: 494.2273

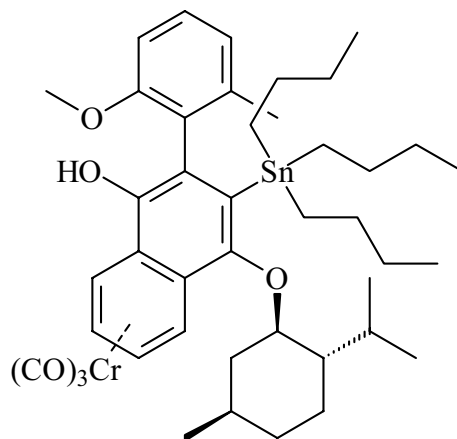
MS-EI (70 eV) :

m/ z = 578.3 (M⁺, 7 %), 494.3 (M⁺-3CO, 64 %), 442.4 (M⁺-Cr(CO)₃, 31 %).

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz) : δ (ppm) = 7.22 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H4', 2 H), 7.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H5', 2 H), 7.05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H3', 2 H), 6.39-6.36 (m, br, H-Ar, 2 H), 6.34-6.28 (m, br, H-Ar, 2 H), 6.23 (s, H3, 1 H) 6.24 (s, H3, 1 H), 4.75 (m, br, OCH₂, 4 H), 3.64-3.50 (m, Ar-CH₂, 4 H), 2.62-2.43 (m, br, CH₂, 8 H), 2.15 (s, Ar-CH₃, 3 H) 2.14 (s, Ar-CH₃, 3 H), 2.10-1.30 (m, CH₂, CH, 28 H), 1.30 (s, CH₃, 3 H), 1.29 (s, CH₃, 3 H), 1.17 (dq, br, CH₂, 4 H) 0.93 (s, CH₃, 3 H), 0.92 (s, CH₃, 3 H), 0.76 (t, CH₃, 6 H).

¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz) : δ (ppm) = 232.9 (Cr(CO)₃) , 148.7, 148.5 (C4, 2 C), 143.1, 142.9 (C1, 2 C), 139.5, 139.2 (C2', 2 C), 138.2, 138.0 (C1', 2 C), 136.4, 136.2 (C6', 2 C), 129.4, 129.1 (C4', 2 C), 128.1, 127.8 (C5', 2 C), 120.6, 120.4 (C2, 2 C), 108.3, 108.0 (C3, 2 C), 100.0, 99.5, 99.2 , 99.3 (C8a, C4a, 4 C), 92.8, 92.4, 92.1, 91.9 (C7, C6, 4 C), 87.9, 87.6, 87.4, 86.2 (C5, C8, 4 C), 74.1, 73.2 (OCH₂, 2 C), 46.8, 46.6, 43.9, 43.6, 42.0, 41.7 (6 CH), 40.2, 39.9 (CH, br, 2 C), 36.1, 35.8, 34.8, 34.4 (4 CH₂), 27.6, 27.3 (2 CH₂), 25.3, 25.0 (2 CH₃), 24.8, 24.6 (2 CH₂), 23.7, 23.5 (2 CH₃), 21.0, 20.8 (2 CH₂), 19.4, 19.2 (2 CH₂), 15.1, 14.7 (2 CH₃), 12.0 (2 Benzyl-CH₃).

4.3.3.7 4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthyloxy-2-(2-methoxy-6-methylphenyl)-3-(tri-*n*-butylstannyl)naphthalen]chrom(0) **86**



Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 2 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 3 : 1 : 0.15 %) liefert 0.24 g (0.28 mmol, 28 % d. Th.) an Komplex **86** in Form eines gelben Feststoffs.

$C_{43}H_{60}CrO_6Sn$

$M = 843.63 \text{ g/mol}$

Ausbeute :

0.24 g (0.28 mmol, 28 % d. Th.)

IR (PE) :

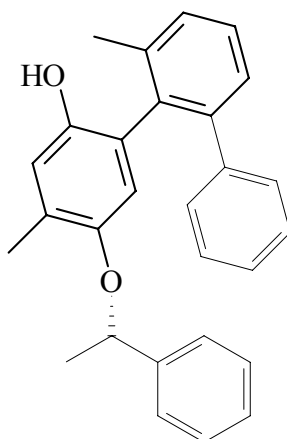
$\nu[\text{cm}^{-1}]$ (ν_{co}) = 1969 (vs A_1), 1904, 1896 (vs, E).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz) :

δ (ppm) = 7.39 (m, br, $H_{4'}$, 1 H), 7.18 (m, br, $H_{5'}$, 1 H), 7.08 (m, br, $H_{3'}$, 1 H), 6.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, H_5 , 1 H), 6.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$, H_8 , 1 H), 6.39-6.35 (m, br, H_6 , H_7 , 2 H), 3.65 (m, br, HCO, 1 H), 3.23 (s, OCH₃, 3 H), 2.43 (m, br, CH₂, 2 H), 2.33 (m, br, CH₂, 2 H), 2.22 (s, CH₃, 3 H), 1.78 (m, br, CH, 1 H), 1.63 (m, br, CH, 1 H), 1.55-1.52 (m, br, 2 CH₂, 4 H), 1.15 (m, br, CH₂, 2 H), 1.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, CH₃, 3 H), 0.97-0.92 (m, CH₂, CH₃, 21 H), 0.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$, CH₃, 3 H), 0.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, CH₃, 3 H), 0.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, CH₂, 2 H)

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125 MHz) : δ (ppm) = 232.9 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$), 167.5 ($\text{C}2'$), 157.5 ($\text{C}1$), 141.1 ($\text{C}4$), 140.3 ($\text{C}6'$), 129.9 ($\text{C}4'$), 124.1 ($\text{C}1'$), 123.8 ($\text{C}5'$), 98.8, 96.4 ($\text{C}4\text{a}$, $\text{C}8\text{a}$), 91.9 ($\text{C}6$), 91.4 ($\text{C}7$), 86.2 ($\text{C}8$), 86.0 ($\text{C}5$), 77.1 (OCH), 55.1 (OCH_3), 39.7 (CH), 39.1 (CH_2), 34.6 (CH_2), 30.8 ($\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 29.3 ($\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 26.9 (CH), 24.2 (CH), 24.1 (2 CH_3), 23.3 (CH_3), 22.1 (CH_2), 17.2 (Benzyl-CH_3), 14.2 ($\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 11.1 ($\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$).

4.3.3.8 1-Hydroxy-4-[(*IR*)-1-phenylethoxy]-2-(6-methyl-2-phenylphenyl)-5-methylnaphthalen 87



Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 2 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 5 : 1 : 0.15 %, -10 °C) liefert 0.23 g (0.06 mmol, 12 % d. Th. bezogen auf **14**) an **87**, als Gemisch von zwei Diastereomeren, in Form eines gelben Feststoffs.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2$ $M = 394.51 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 0.024 g (0.06 mmol, 12 % d. Th.)

R_f : 0.33 (PE/ Dichlormethan 5 : 1)

HR-MS : ber.: 394.1933

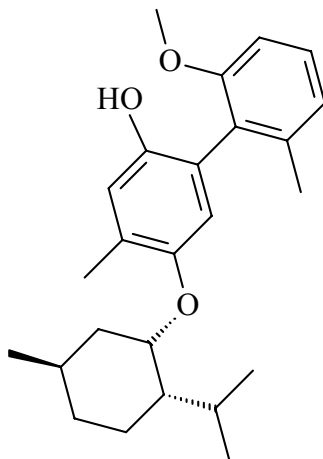
gef.: 394.1943

MS-EI (70 eV) : $m/z = 394.2$ (M^+ , 7 %), 290.3 ($M^+ - C_8H_8$, 100 %), 105.2 (C_8H_9 , 49 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) : δ (ppm) = 7.37- 7.10 (m, Ar-H, 26 H), 7.05 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, Ar-H, 4 H), 6.85 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2 H), 6.62, 6.57 (s, H6, 2 H), 6.37, 6.30 (s, H3, 2H), 5.06, 4.97 (q, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, HCO, 2 H), 2.25, 2.20, 2.13, 1.85 (s, Ar-CH₃, 12 H), 1.58, 1.44 (d, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, CH₃, 6 H)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) : δ (ppm) = 149.4, 146.2, 146.1, 143.0, 142.8, 140.9, 138.6, 138.6, 138.5, 134.2, 131.0 (Ar-C, 11 C), 129.7, 129.6, 129.2, 129.0, 128.5, 128.5, 128.3, 128.3, 128.1, 128.0, 127.8, 127.7, 127.4, 127.3, 126.7, 126.5, 126.0, 125.8 (Ar-CH, 18 C), 119.3, 118.2 (Ar-C, 2 C), 117.4, 117.3, 117.3, 117.2 (Ar-CH, 4 C), 116.5, 115.6 (Ar-C, 2 C), 77.0, 76.9 (CHO, 2 C), 29.8, 28.5 (Ar-CH₃, 2 C), 24.0, 23.6 (CH₃, 2 C), 23.1, 20.7 (Ar-CH₃, 2 C).

4.3.3.9 1-Hydroxy-4-(1*R*, 2*S*, 5*R*)-(-)-menthyloxy-5-methyl-2-(2-methoxy-6-methylphenyl)benzen **88**



Nach dreifacher säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel 1 (PE/ Dichlormethan 5 : 1, -10 °C) erhält man 0.19 g (0.5 mmol, 25 % d. Th., bezogen auf **16**) von **88** in Form eines gelben Feststoffs.

$C_{25}H_{34}O_2$

$M = 382.54 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 0.35 g (55 mmol, 28 % d. Th.)

R_f : 0.29 (PE/ Dichlormethan 5 : 1)

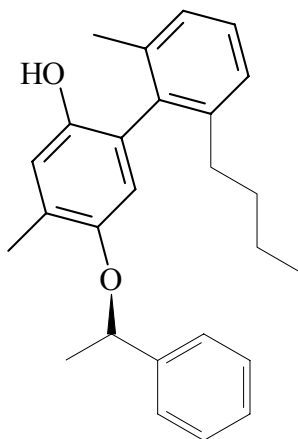
HR-MS : ber.: 382.2508

gef.: 382.2513

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz) : δ (ppm) = 7.07 (pt, $^3J_{HH} = 8.0 \text{ Hz}$, H4', 1 H), 6.78, 6.77 (s, H3, H6, 2 H), 6.45 (d, $^3J_{HH} = 8.0 \text{ Hz}$, H3', H5', 2 H), 3.67 (m, br, HCO, 1 H), 3.40 (s, -OCH₃, 3 H), 2.49 (s, Benzyl-CH₃, 3 H), 2.18 (m, br, CH₂, 2 H), 1.57 (m, br, CH₂, 2 H), 1.47 (m, br, CH, 1 H), 1.35 (s, Benzyl-CH₃, 3 H), 1.06 (d, $^3J_{HH} = 5.0 \text{ Hz}$, CH₃, 3H), 0.98 (d, $^3J_{HH} = 7.1 \text{ Hz}$, CH₃, 3H), 0.93 (d, $^3J_{HH} = 6.9 \text{ Hz}$, CH₃, 3H), 0.88 (d, $^3J_{HH} = 6.5 \text{ Hz}$, CH₃, 3H).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125 MHz) : δ (ppm) = 161.5 ($\text{C}2'$), 142.9 ($\text{C}6'$), 129.3 ($\text{C}4'$), 128.3 ($\text{C}1'$), 121.8 ($\text{C}5'$), 115.9 ($\text{C}4$), 111.9 ($\text{C}1$), 107.9 ($\text{C}3$), 86.3, 79.1 ($\text{C}3$, $\text{C}6$), 73.5 (HCO), 55.1 (OCH_3), 47.2 (CH), 41.0 (CH_2), 34.4 (CH_2), 27.3 (Benzyl-CH_3), 26.4 ($\text{HC}(\text{CH}_3)_2$), 23.1 (CH_2), 22.2 (CH_3), 21.0, 20.9 ($\text{HC}(\text{CH}_3)_2$), 16.2 (Benzyl-CH_3).

4.3.3.10 1-Hydroxy-4-[(1*S*)-1-phenylethoxy]-5-methyl-2-(2-*n*-butyl-6-methylphenyl)benzen **89**



Nach dreifacher säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel 1 (PE/ Dichlormethan 5 : 1, -10 °C) erhält man 0.03 g (0.08 mmol, 15 % d. Th., bezogen auf **15**) von **89** in Form eines hellgelben Feststoffs..

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2$ $M = 374.54 \text{ g/mol}$

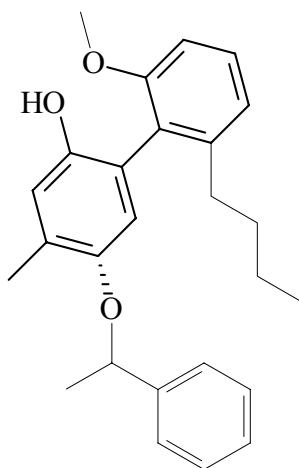
Ausbeute : 0.03 g (0.08 mmol, 15 % d. Th.)

R_f : 0.33 (PE/ Dichlormethan 5 : 1, -10 °C)

HR-MS : ber.: 374.2246
gef.: 374.2247

MS-EI (70 eV) : $m/z = 374.2$ (M^+ , 5 %), 270.2 ($M^+ - C_8H_8$, 100 %).

4.3.3.11 1-Hydroxy-4-[(1*R*)-1-phenylethoxy]-5-methyl-2-(6-*n*-butyl-2-methoxyphenyl)benzen **90**



Nach dreifacher säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel 1 (PE/ Dichlormethan 5 : 1, -10 °C) erhält man 0.015 g (0.08 mmol, 8 % d. Th., bezogen auf **14**) von **90**, als Gemisch von zwei Diastereomeren, in Form eines hellgelben Feststoffs.

$C_{26}H_{30}O_3$ $M = 390.52$ g/ mol

Ausbeute : 0.015 g (0.08 mmol, 8 % d. Th.)

R_f : 0.36 (PE/ Dichlormethan 5 : 1, -10 °C)

HR-MS : ber.: 390.2195
gef.: 390.2191

MS-EI (70 eV) : $m/z = 390.2$ (M^+ , 8 %), 286.2 ($M^+ - C_8H_8$, 100 %).

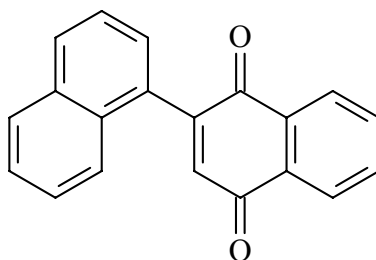
^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125 MHz) : δ (ppm) = 157.4, 157.1, 149.4, 149.3, 146.9, 146.6, 144.2, 143.6, 143.5, 140.6 (Ar-C, 10 C), 132.0, 129.1, 128.9, 128.8, 128.4, 128.3, 128.3, 128.0, 127.1, 127.1,

125.7, 125.5, 124.3, 122.2, 122.0, 121.6, 120.5, 120.4, 117.8, 117.7, 116.0, 108.6, 108.2, 108.0 (22 Ar-CH, 2 Ar-C, 24 C), 75.9 (CHO, 2 C), 55.7, 55.5 (OCH₃, 2 C), 33.9, 33.1, 32.6, 32.4, 23.7, 22.6, 22.4, 22.1, 16.5, 16.4, 13.8, 13.6 (2 Ar-CH₃, 6 CH₂, 4 CH₃, 12 C).

4.4 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Arylsubstituierten-1,4-naphthochinone

Eine Lösung von 1 mmol Hydrochinon in 10 ml Tetrahydrofuran wird mit 3.78 g (7 mmol) Cer(IV)ammoniumnitrat gelöst in 0.1 N Salpetersäure, versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man extrahiert dreimal mit jeweils 15 ml Diethylether und verwirft die wässrige Phase. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wird in Dichlormethan suspendiert, auf Kieselgel 1 aufgezogen und säulenchromatographisch an Kieselgel 1 gereinigt.

4.4.1 2-(1-Naphthyl)-1,4-naphthochinon **68**



Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 1 (PE/ Dichlormethan 2 : 1) liefert 0.31 g (0.45 mmol, 56 % d. Th.) an Chinon **68** in Form eines gelben Feststoffs.

C₂₀H₁₂O₂

M = 284.31 g/ mol

Ausbeute : 3.1 g (0.46 mmol, 56 % d. Th.)

R_f : 0.46 (PE/ Dichlormethan 2 : 1)

IR (PE) : $\nu[\text{cm}^{-1}]$ (ν_{co}) = 1669, 1646 (vs)

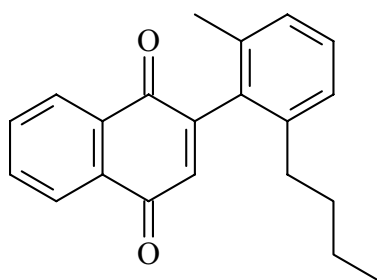
HR-MS : ber.: 284.0837

gef.: 284.0840

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) : δ (ppm) = 8.31 (m, H4', 1 H), 8.08 (d, ³J_{HH} = 8.15 Hz, Ar-H, 1 H), 8.04 (d, ³J_{HH} = 8.05 Hz, Ar-H, 1 H), 7.94 (m, Ar-H, 2 H), 7.84 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, Ar-H, 1 H), 7.79 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, Ar-H, 1 H), 7.69-7.45 (m, Ar-H, 5 H), 7.25 (s, H3, 1 H);

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) : δ (ppm) = 185.2, 184.4 (CO, 2 C), 149.6 (C2), 146.7, 137.9, 134.1, 134.0, 133.5 (C4a, C8a, C1', C4a', C8a'), 130.0, 129.9, 128.7, 128.6, 127.4, 127.2, 126.7, 126.3, 125.4, 125.1, 124.3 (12 CH), 120.3 (C2').

4.4.2 2-(2-*n*-butyl-6-methylphenyl)-1,4-naphthochinon **91**



Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 1 (EE/ Cyclohexan 4 : 1) liefert 0.11 g (0.36 mmol, 98 % d. Th.), an Chinon **91** in Form eines gelben Feststoffs.

C₂₁H₂₀O₃ M = 304.39 g/ mol

Ausbeute : 0.11 g (0.36 mmol, 98 % d. Th.)

R_f : 0.26 (Cyclohexan/ EE 4 : 1)

HR-MS : ber.: 304.1463
gef.: 304.1622

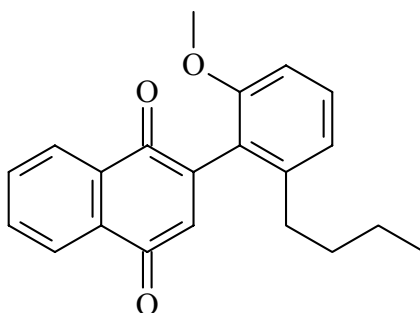
MS-EI (70 eV) : m/ z = 304.2 (M⁺, 47 %), 261.2 (M⁺-C₃H₇, 100 %), 247.3 (M⁺-C₄H₉, 27 %).

IR (PE) $\nu[\text{cm}^{-1}]$ (ν_{co}) = 1659, 1630 (vs).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz) : δ (ppm) = 8.19-8.13 (m, H5, H8, 2 H), 7.82-7.77 (m, H6, H7, 2 H), 7.22-7.08 (m, H3', H4', H5', 3 H), 6.88 (s, H3, 1 H), 2.43 (m, Benzyl-CH₂, 2 H), 2.13 (s, Benzyl CH₃, 3 H), 1.52-1.15 (m, CH₂, 4 H), 0.79 (t, ³J_{HH} = 7.33 Hz, CH₃, 3 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.5 MHz) : δ (ppm) = 184.8 (C1), 184.1 (C4), 150.1 (C2), 140.2 (C4a, C8a), 137.6 (C6, C7), 135.4 (C2'), 133.8 (C1'), 132.8 (C6'), 132.3 (C3), 131.9 (C8), 130.7 (C5), 128.6 (C4'), 127.3 (C5), 126.3 (C3'), 33.4, 33.1, 22.3 (3 CH₂), 13.8 (2 CH₃).

4.4.3 2-(6-*n*-butyl-2-methoxyphenyl)-1,4-naphthochinon 92



Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 1 (EE/ Cyclohexan 4 : 1) liefert 0.05 g (0.14 mmol, 95 % d. Th.), an Chinon **92** in Form eines orangen Feststoffs.

$C_{21}H_{20}O_3$ $M = 320.39 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 0.05 g (0.14 mmol, 95 % d. Th.)

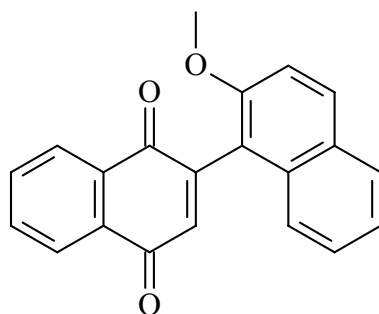
R_f : 0.24 (Cyclohexan/ EE 4 : 1)

IR (PE) : $\nu[\text{cm}^{-1}] (\nu_{\text{co}}) = 1665, 1630 \text{ (vs.)}$.

MS-EI (70 eV) : $m/z = 320.2 (M^+, 21 \%), 277.1 (M^+ - C_3H_7, 37 \%), 105.1 (C_7H_6^+, 100 \%)$.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) : $\delta \text{ (ppm)} = 184.6 \text{ (C1)}, 184.2 \text{ (C4)}, 150.4 \text{ (C2)}, 150.5, 141.7 \text{ (Ar-C, 2 C)}, 138.2 \text{ (Ar-CH, 1 C)}, 136.1 \text{ (Ar-C, 1 C)}, 133.7, 133.5 \text{ (Ar-CH, 2 C)}, 131.9, 130.9 \text{ (Ar-C, 2 C)}, 128.9, 128.0, 126.8, 126.0, 125.6, 124.2, 123.0, 120.3 \text{ (Ar-H, Ar-C, 8 C)}, 67.9 \text{ (OCH}_3, 1 \text{ C)}, 30.3, 29.6, 27.1 \text{ (CH}_2, 3 \text{ C)}, 20.6 \text{ (CH}_3, 1 \text{ C)}$.

4.4.4 2-[1-2-Methoxynaphthyl]-1,4-naphthochinon **93**



Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel 1 (PE/Dichlormethan, 1 : 1) liefert 0.10 g (0.32 mmol, 16 % d. Th.), an Chinon **93** in Form eines roten Feststoffs.

$C_{21}H_{14}O_3$ $M = 314,34 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 0.10 g (0.32 mmol, 16 % d. Th.)

R_f = 0,43 (PE/Dichlormethan, 1 : 1)

IR (PE): $\nu_{CO} = 1672 \text{ cm}^{-1}, 1626 \text{ cm}^{-1}$.

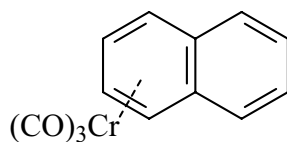
HR-MS: ber.: 314,0943
gef.: 314,0943

$^1\text{H-NMR}$ (500 Mhz, CDCl_3): $\delta = 8,21\text{-}8,14$ (m, H5 und H8, 2 H), 7,94 (d, $^3J_{HH} = 9,00$ Hz, H4', 1 H), 7,83 (dd, 8 Hz, 1 Hz, H8', 1 H), 7,81-7,74 (m, H6 und H7, 2 H), 7,60 (dd, $^3J_{HH} = 8,41$ Hz, $^4J_{HH} = 1$, H5', 1 H), 7,41 (ddd, $^3J_{HH} = 7,6$ Hz, $^3J_{HH} = 8,41$ Hz, $^4J_{HH} = 1$ Hz, H6', 1 H), 7,35 (ddd, $^3J_{HH} = 7,6$ Hz, $^3J_{HH} = 8$ Hz, $^4J_{HH} = 1$ Hz, H7'), 7,35 (d, $^3J_{HH} = 9,00$ Hz, H3', 1 H); 7,06 (s, H3, 1H), 3,88 (s, $-\text{OCH}_3$, 3H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 Mhz, CDCl_3): $\delta = 185,1$ (C1, 1 C); 183,8 (C4, 1 C); 154,4 (C2', 1C); 147,1 (C2, 1 C); 139,3 (C3, 1 C); 133,9 (C6, 1 C); 133,7 (C7, 1 C); 131,1 (C4', 1 C); 123,9 (C6', 1C); 123,8 (C7', 1 C); 116,9 (C1', 1 C); 113,0 (C3', 1 C); 56,6 (Me, 1 C); 132,6, 132,4, 132,4, 128,9 (5C, C4a, C8a, C4a', C8a', 4 C); 128,4, 127,2, 127,1, 126,2 (4C, C5, C8, C5', C8'); 56,6 (1C, OCH_3) ppm.

4.5 Experimenteller Teil zu Kapitel 5

4.5.1 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Naphthalentricarbonylchrom(0), *Kündigs-Reagenz* 97



3.84 g (30 mmol) Naphthalen und 3.30 g (15 mmol) Hexacarbonylchrom(0) werden in einer Mischung aus 30 ml Di-*n*-butylether, 5 ml *n*-Heptan und 1 ml Tetrahydrofuran gelöst. Nach drei Entgasungscyclen (freeze, pump and thaw) erwärmt man für 8,5 Stunden unter Rückfluß unter Argon. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch an Kieselgel 2 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 4 : 1 : 0,0015, -10 °C) gereinigt. Nach Umkristallisation aus Benzol/ *n*-Heptan erhält man 2.81 g (10.7 mmol, 71 % d. Th.) η^6 -Naphthalentricarbonylchrom(0) **97** in Form oranger Kristalle, bezogen auf 15 mmol Hexacarbonylchrom(0).

$C_{13}H_8CrO_3$ $M = 264.20 \text{ g/mol}$

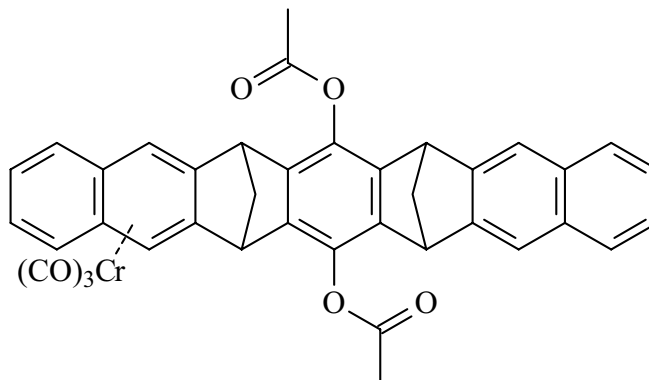
Ausbeute : 2.81 g (10.7 mmol, 71 % d. Th.)

R_f : 0.36 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 4 : 1 : 0.0015)

IR (PE) : $\nu [cm^{-1}] (\nu_{co}) = 1976 \text{ (vs } A_1), 1916, 1902 \text{ (vs, E)}.$

MS-EI (70 eV) : $m/z = 264 (M^+, 68 \%), 236 (M^+-CO, 22 \%), 208 (M^+-2CO, 80 \%), 180 (M^+-3CO, 70 \%), 128 (M^+-Cr(CO)_3, 12 \%).$

4.5.2 4a,5,5a,17a,18,18a- η^6 -Tricarbonyl[-7,16-diacetoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen]chrom(0) **96**



0.15 g (0.287 mmol) 7,16-diacetoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen **95** und 0.634 g (2.4 mmol) 1,2,3,4,4a,8a- η^6 -Tricarbonyl[naphthalen]-chrom(0) **97** werden in 5 ml Tetrahydrofuran und 1ml Diethylether gelöst. Nach drei Entgasungszyklen (freeze, pump and thaw) erwärmt man für 17 Stunden unter Rückfluß. Nach Entfernen des Lösungsmittels arbeitet man säulenchromatographisch an Kieselgel 2 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 4 : 1 : 0.0015, -10 °C) liefert 0.08 g (0.12 mmol, 42.3 % d. Th.) an Komplex **96** in Form eines orangen Feststoffs.

$C_{39}H_{26}CrO_7$

$M = 658.65 \text{ g/mol}$

Ausbeute : 0.08 g (0.12 mmol, 42 % d. Th.)

R_f : 0.14 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 4 : 1 : 0.15 %)

IR (PE) : $\nu[\text{cm}^{-1}]$ (ν_{co}) = 1969 (vs A_1), 1906, 1896 (s, E).

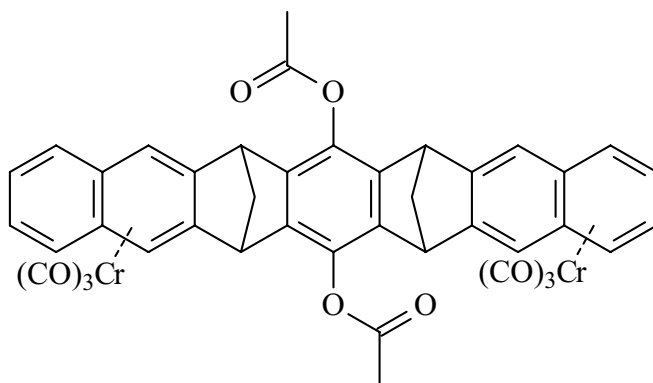
FAB-MS (70eV): $m/z = 658.1$ (M^+ , 32 %), 574 ($M^+ - 3 \text{ CO}$, 18 %), 522.2 ($M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$, 28 %), 481.1 ($M^+ - \text{CH}_2\text{CO}$, 7 %), 438.1 ($M^+ - 2 \text{ CH}_2\text{CO}$, 13 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz) : δ (ppm) = 7.48 (s, H9, H14, 2 H), 7.43 (m, H1, H2, H10, H13, 4 H), 7.15 (m, H2, H3, H11, H12, 4 H), 5.07 (s, H5, H18, 2 H), 4.29 (s, H6, H8, H15, H17, 4 H), 2.60 (d, $^3J_{\text{HH}}$

= 7.43 Hz, H19a, H20a, 2 H), 2.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.43$ Hz, H19i, H20i, 2 H), 2.1 (s, CH₃, 6 H).

¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz) : δ (ppm) = 232.9 (Cr(CO)₃), 168.1 (OCOCH₃), 146.1 (8a, C14a), 141.5 (C6a, C7a, C15a, C16a), 133.0 (C9a, C13a), 130.9 (5a, 17a), 128.5 (C1, C4), 128.3 (C10, C13), 125.6 (C2, C3, C11, C12), 120.8 (C9, C14), 120.4 (4a, 18a), 91.7 (C5, C18), 68.2 (C19), 66.2 (C20), 48.8 (C8, C15), 48.2 (C6, C17), 20.5 (CH₃).

4.5.3 1,2,3,4,4a,18a,8a,9,9a,13a,14,14a-Bis- η^6 -tricarbonyl[-7,16-diacetoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen]chrom(0) 98



C₄₂H₂₆Cr₂O₁₀ M = 794.65 g/mol

Ausbeute : 0.011 g (0.01 mmol, 5 % d. Th.)

R_f : 0.11 (PE/ Dichlormethan/ Triethylamin 4 : 1 : 0.0015)

IR (PE) : ν [cm⁻¹] (ν_{co}) = 1969 (vs A₁), 1906, 1896 (s, E).

FAB-MS (70eV): m/z = 738.1 (M⁺-2 CO, 2 %), 710.0 (M⁺-3 CO, 3 %), 658.1 (M⁺-Cr(CO)₃, 8 %), 574 (M⁺-3 CO, -Cr(CO)₃, 6 %), 522.2 (M⁺-

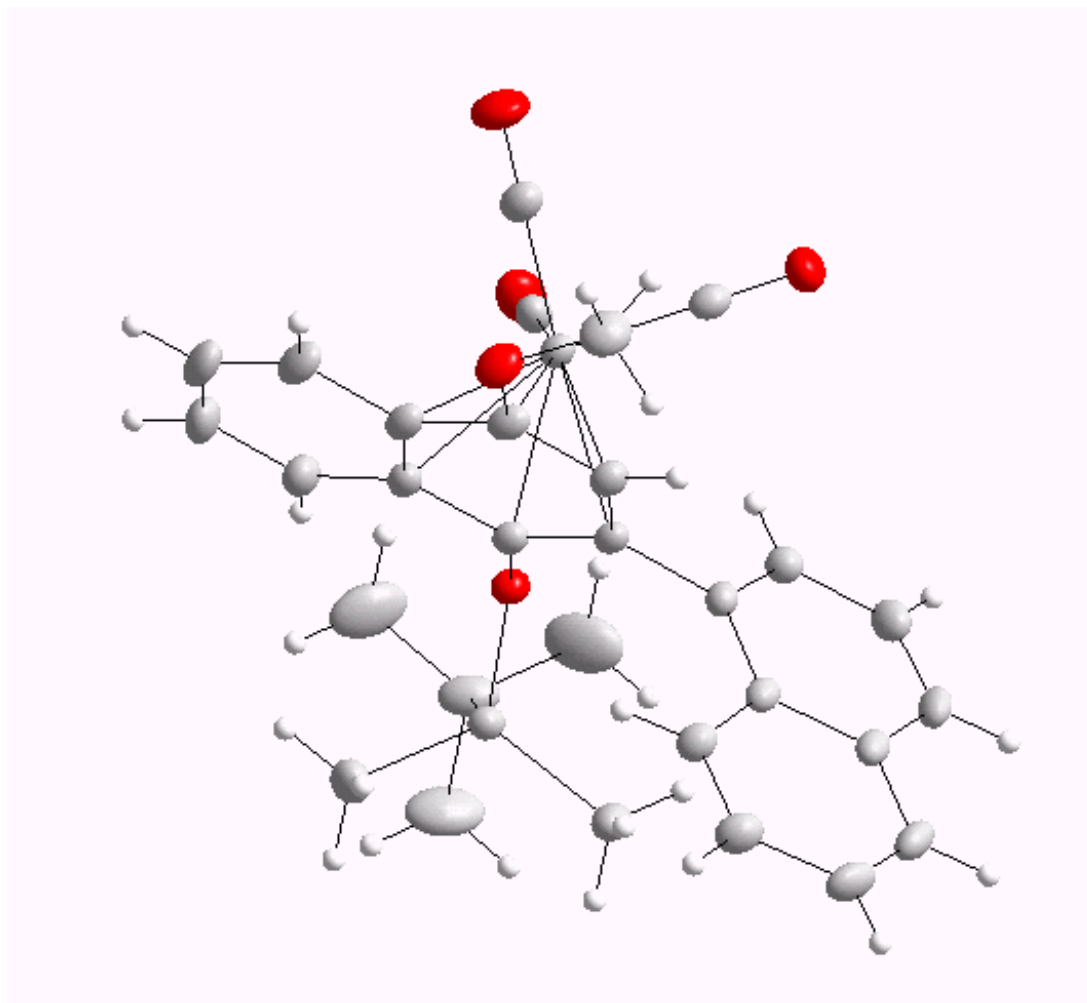
2 Cr(CO)₃, 9 %), 481.1 (M⁺-CH₂CO, 3 %), 438.1 (M⁺-2 CH₂CO, 5 %). .

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz) : δ (ppm) = 5.29 (m, br, H1, H4, 2 H), 5.10 (m, br, H2, H3, 2 H), 5.02(br, s, H9, H14, 2 H), 4.28 (s, br, H6, H8, H15, H17, 4 H), 2.60 (d, br, H20a, 19a, 2 H), 2.25 (m, br, H19i, H20i, 2 H), 2.09 (s, CH₃, 6 H).

¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz) : δ (ppm) = 233.61, 233.60 (2 Cr(CO)₃), 169.2 (2 OCOCH₃), 148.3 (5a, C17a), 140.4 (C6a, C7a, C15a, C16a), 134.9 (C7, C16), 130.5 (8a, 14a), 126.7, 126.5, 126.2, 125.3, 125.1 (C10, C11, C12, C13), 122.5, 122.0, 121.5(C4a, C9a, C13a, C18a), 120.2 (C5, C18), 106.3, 104.6, 99.7(C1, C2, C3, C4), 91.7, 91.3 (C9, C14), 68.0, 68.8 (C19, C20), 47.8 (br, C6, C8, C15, C17), 23.3 (CH₃).

F Röntgenstrukturaanalysen

Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-2-(1'-naphthyl)-4-methoxy-1-*tert*-butyldimethylsilyloxynaphthalen]chrom(0) 67

**Bibliographic data****Crystal data for 67**

Formula sum	Cr ₂ C ₆₀ O ₁₀ H ₆₀ Si ₂
Formula weight	1101.29
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1 (no. 2)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.0507(3) Å <i>b</i> = 12.5699(4) Å <i>c</i> = 12.7860(3) Å α = 80.3() ° β = 80.5() ° γ = 72.05(0) °
Cell volume	1354.06(98) Å ³
Density, calculated	1.350 g/cm ³
Pearson code	aP134

Formula type NOP5Q30R30
Wyckoff sequence i^{67}

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters for 67 (in Å²)

Atom	Wyck.	x	y	z	U
CR1	2i	0.67608	0.71969	0.29917	
C1A	2i	0.79801	0.68878	0.17150	
O1A	2i	0.87493	0.67091	0.09155	
C1B	2i	0.85840	0.67974	0.36212	
O1B	2i	0.97192	0.65056	0.40217	
C1C	2i	0.67649	0.86773	0.26150	
O1C	2i	0.67068	0.96131	0.23515	
C1	2i	0.47296	0.68468	0.24792	
C2	2i	0.41368	0.77931	0.30351	
C2A	2i	0.44994	0.77307	0.41097	
C3	2i	0.39505	0.86825	0.46909	
H3	2i	0.33284	0.93791	0.43708	-1.2000
C4	2i	0.43140	0.85986	0.57059	
H4	2i	0.39204	0.92324	0.60903	-1.2000
C5	2i	0.52671	0.75801	0.61847	
H5	2i	0.55059	0.75356	0.68898	-1.2000
C6	2i	0.58490	0.66614	0.56529	
H6	2i	0.65095	0.59872	0.59814	-1.2000
C6A	2i	0.54706	0.67043	0.45968	
C7	2i	0.60710	0.57457	0.40162	
C8	2i	0.57054	0.58276	0.29836	
H8	2i	0.61142	0.51905	0.26044	-1.2000
O21	2i	0.32804	0.87946	0.25724	
SI21	2i	0.13687	0.93589	0.24512	
C21	2i	0.12635	1.08804	0.19919	
C22	2i	0.22983	1.09540	0.09121	
H22A	2i	0.19334	1.06337	0.03908	-1.5000
H22B	2i	0.33857	1.05303	0.10045	-1.5000
H22C	2i	0.22336	1.17449	0.06543	-1.5000
C23	2i	-0.04275	1.15666	0.18371	
H23A	2i	-0.08031	1.12504	0.13182	-1.5000
H23B	2i	-0.04659	1.23520	0.15724	-1.5000
H23C	2i	-0.10936	1.15357	0.25219	-1.5000
C24	2i	0.18469	1.13791	0.28013	
H24A	2i	0.12004	1.13276	0.34922	-1.5000
H24B	2i	0.17755	1.21713	0.25452	-1.5000
H24C	2i	0.29379	1.09574	0.28844	-1.5000
C25	2i	0.02263	0.91476	0.37810	
H25A	2i	0.05610	0.94878	0.43018	-1.5000
H25B	2i	0.04069	0.83388	0.40139	-1.5000
H25C	2i	-0.08903	0.95049	0.37272	-1.5000
C26	2i	0.07420	0.87193	0.14585	
H26A	2i	0.13445	0.88348	0.07601	-1.5000
H26B	2i	-0.03746	0.90754	0.14038	-1.5000
H26C	2i	0.09249	0.79097	0.16872	-1.5000
O71	2i	0.69778	0.48021	0.45515	
C71	2i	0.79601	0.39486	0.39317	
H71A	2i	0.85501	0.33196	0.44042	-1.5000
H71B	2i	0.86901	0.42612	0.34114	-1.5000
H71C	2i	0.73147	0.36787	0.35537	-1.5000
C1'	2i	0.43511	0.68585	0.13799	
C2'	2i	0.48168	0.75474	0.05234	
H2'	2i	0.53495	0.80565	0.06308	-1.2000
C3'	2i	0.45139	0.75096	-0.05184	

H3'	2i	0.48221	0.80039	-0.11020	-1.2000
C4'	2i	0.37799	0.67645	-0.06873	
H4'	2i	0.36271	0.67212	-0.13946	-1.2000
C4'A	2i	0.32441	0.60575	0.01723	
C5'	2i	0.24271	0.53004	0.00274	
H5'	2i	0.22787	0.52368	-0.06754	-1.2000
C6'	2i	0.18539	0.46657	0.08705	
H6'	2i	0.13301	0.41552	0.07532	-1.2000
C7'	2i	0.20392	0.47673	0.19217	
H7'	2i	0.16048	0.43445	0.25120	-1.2000
C8'	2i	0.28417	0.54721	0.20945	
H8'	2i	0.29599	0.55294	0.28057	-1.2000
C8'A	2i	0.34977	0.61159	0.12327	

Anisotropic displacement parameters for 67 (in Å²)

Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
CR1	0.01812	0.01910	0.01691	-0.00681	-0.00427	-0.00159
C1A	0.02059	0.01941	0.02510	-0.00519	-0.00801	-0.00203
O1A	0.02616	0.03530	0.02551	-0.00496	-0.00046	-0.00823
C1B	0.02758	0.03020	0.02379	-0.01205	-0.00535	-0.00205
O1B	0.02994	0.05479	0.04208	-0.01232	-0.01821	-0.00083
C1C	0.02096	0.02701	0.02250	-0.00955	0.00074	-0.00681
O1C	0.03875	0.02270	0.04121	-0.01358	0.00260	-0.00551
C1	0.01698	0.01915	0.01616	-0.00766	-0.00308	-0.00131
C2	0.01672	0.01894	0.01725	-0.00691	-0.00298	-0.00063
C2A	0.01882	0.02349	0.01744	-0.00935	-0.00140	-0.00386
C3	0.02595	0.02766	0.02397	-0.00803	-0.00363	-0.00823
C4	0.03405	0.03915	0.02438	-0.01396	-0.00082	-0.01489
C5	0.03905	0.04411	0.01701	-0.02073	-0.00563	-0.00539
C6	0.03402	0.03257	0.01808	-0.01565	-0.00950	0.00327
C6A	0.02342	0.02562	0.01644	-0.01266	-0.00418	-0.00024
C7	0.02213	0.01979	0.02042	-0.00907	-0.00677	0.00361
C8	0.02088	0.01842	0.02001	-0.00788	-0.00454	-0.00173
O21	0.01868	0.01785	0.02105	-0.00395	-0.00507	-0.00137
Si21	0.01711	0.01911	0.02056	-0.00496	-0.00296	-0.00317
C21	0.02645	0.02258	0.04803	-0.00689	-0.01353	0.00646
C22	0.04919	0.04989	0.06201	-0.02009	-0.00873	0.02846
C23	0.03383	0.02828	0.08731	0.00054	-0.02364	0.00396
C24	0.05752	0.02149	0.08573	-0.01323	-0.03163	-0.00254
C25	0.02908	0.04560	0.02642	-0.01575	0.00338	-0.00986
C26	0.02109	0.04036	0.03033	-0.00486	-0.00521	-0.01469
O71	0.03234	0.02139	0.02525	-0.00622	-0.01264	0.00460
C71	0.03044	0.02312	0.03678	-0.00129	-0.01224	0.00010
C1'	0.01703	0.01810	0.01587	-0.00240	-0.00355	-0.00314
C2'	0.01980	0.02333	0.01982	-0.00576	-0.00328	-0.00186
C3'	0.02336	0.03142	0.01806	-0.00464	-0.00329	0.00107
C4'	0.02218	0.03116	0.01708	0.00035	-0.00655	-0.00658
C4'A	0.01676	0.02317	0.02153	0.00177	-0.00551	-0.00903
C5'	0.02372	0.02646	0.02929	0.00067	-0.01133	-0.01332
C6'	0.02650	0.02301	0.04144	-0.00585	-0.01191	-0.01113
C7'	0.02666	0.02118	0.03182	-0.00814	-0.00818	-0.00095
C8'	0.02269	0.01916	0.02252	-0.00520	-0.00641	-0.00159
C8'A	0.01685	0.01738	0.02032	-0.00030	-0.00550	-0.00541

Selected geometric parameters (Å, °)

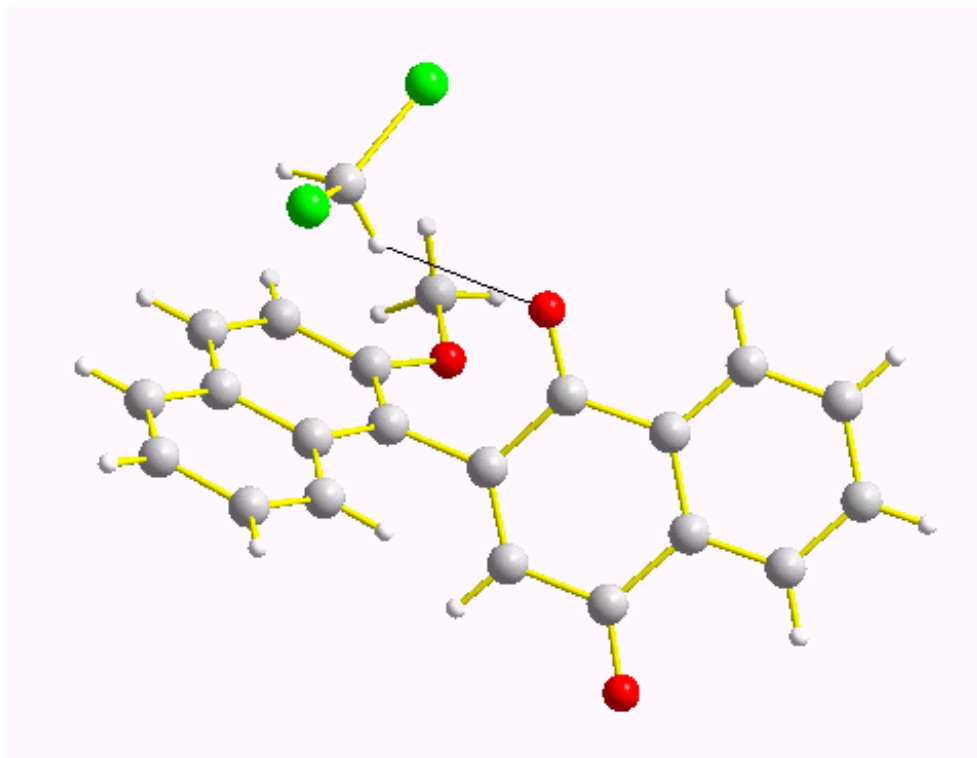
Bond lengths [Å] for 67.

Atom#1	Atom#2	[Å]	Atom#1	Atom#2	[Å]
CR1	C1A	1.841	H24A	C24	0.980
	C1C	1.843		H24B	1.600
	C1B	1.848		H24C	1.600
	C8	2.213	H24B	C21	2.075
	C1	2.235		C24	0.980
	C7	2.249		H24C	1.600
	C2	2.253		H24A	1.600
	C6A	2.277		C21	2.075
	C2A	2.279		H23B	2.483
C1A	O1A	1.152	H24C	C24	0.980
	CR1	1.841		H24B	1.600
O1A	C1A	1.152		H24A	1.600
C1B	O1B	1.153	C25	C21	2.075
	CR1	1.848		H3	2.488
O1B	C1B	1.153		H22B	2.492
C1C	O1C	1.155		H25C	0.980
	CR1	1.843		H25A	0.980
O1C	C1C	1.155		H25B	0.980
C1	C2	1.405		SI21	1.862
	C8	1.432	H25A	C25	0.980
	C1'	1.497		H25C	1.600
	H8	2.068		H25B	1.600
	CR1	2.235		H25A	2.291
	O21	2.408		SI21	2.376
	C7	2.467		H3	2.482
	C2A	2.474	H25B	C25	0.980
C2	O21	1.354		H25C	1.600
	C1	1.405		H25A	1.600
	C2A	1.449		SI21	2.376
	CR1	2.253	H25C	C25	0.980
C2A	C8	2.447		H25A	1.600
	C6A	2.485		H25B	1.600
	C6A	1.427		SI21	2.376
	C3	1.429	C26	H26C	0.980
	C2	1.449		H26A	0.980
	H3	2.071		H26B	0.980
	CR1	2.279		SI21	1.855
	O21	2.406	H26A	C26	0.980
	C4	2.431		H26C	1.600
	C6	2.466		H26B	1.600
C3	C1	2.474		SI21	2.370
	C7	2.474		H22A	2.433
	H3	0.950	H26B	C26	0.980
	C4	1.370		H26C	1.600
	C2A	1.429		H26A	1.600
	H4	2.017		SI21	2.370
	C5	2.414	H26C	C26	0.980
	C6A	2.455		H26A	1.600
H3	C3	0.950		H26B	1.600
	C4	2.018		SI21	2.370
	C2A	2.071	O71	C7	1.364
	H4	2.312		C71	1.427
	H25A	2.482		H71A	1.982
C4	H24C	2.488		H71B	1.982
	H4	0.950		H71C	1.982
	C3	1.370		C6A	2.365
	C5	1.410		C8	2.446
	H3	2.018		H6	2.453
	H5	2.052	C71	H71A	0.980
	C6	2.409		H71B	0.980

H4	C2A	2.431	H71A	H71C	0.980
	C4	0.950		O71	1.427
	C3	2.017		C7	2.383
	C5	2.054		C71	0.980
	H3	2.312		H71B	1.600
C5	H5	2.349	H71B	H71C	1.600
	H5	0.950		O71	1.982
	C6	1.358		C71	0.980
	C4	1.410		H71A	1.600
	H6	2.008		H71C	1.600
H5	H4	2.054	H71C	O71	1.982
	C3	2.414		C71	0.980
	C6A	2.423		H71A	1.600
	C5	0.950		H71B	1.600
	C6	2.005		O71	1.982
C6	C4	2.052	C1'	H8	2.156
	H6	2.299		C2'	1.371
	H4	2.349		C8'A	1.434
	H6	0.950		C1	1.497
	C5	1.358		H2'	2.017
H6	C6A	1.435	C2'	C3'	2.423
	H5	2.005		C4'A	2.461
	C4	2.409		H2'	0.950
	C2A	2.466		C1'	1.371
	C6	0.950		C3'	1.415
C6A	C5	2.008	H2'	H3'	2.060
	C6A	2.078		C4'	2.410
	H8'	2.226		C8'A	2.429
	H5	2.299		C2'	0.950
	O71	2.453		C1'	2.017
C7	C2A	1.427	C3'	C3'	2.057
	C6	1.435		H3'	2.358
	C7	1.436		H3'	0.950
	H6	2.078		C4'	1.365
	CR1	2.277		C2'	1.415
C8	O71	2.365	H3'	H4'	2.011
	C5	2.423		H2'	2.057
	C8	2.448		C4'A	2.418
	C3	2.455		C1'	2.423
	C2	2.485		C3'	0.950
H8	O71	1.364	C4'	C4'	2.015
	C8	1.393		C2'	2.060
	C6A	1.436		H4'	2.307
	H8	2.033		H2'	2.358
	CR1	2.249		H4'	0.950
O21	C71	2.383	C4'A	C3'	1.365
	C1	2.467		C4'A	1.412
	C2A	2.474		H3'	2.015
	H8	0.950		C2'	2.410
	C7	1.393		C8'A	2.450
H8	C1	1.432	H4'	C5'	2.485
	CR1	2.213		C4'	0.950
	O71	2.446		C3'	2.011
	C2	2.447		C4'A	2.053
	C6A	2.448		H3'	2.307
O21	C8	0.950	C4'A	C4'	1.412
	C7	2.033		C5'	1.423
	C1	2.068		C8'A	1.429
	H71C	2.156		H4'	2.053
	C2	1.354		H5'	2.061
	SI21	1.678		C3'	2.418

	C2A	2.406		C6'	2.429
	C1	2.408		C8'	2.444
SI21	O21	1.678		C1'	2.461
	C26	1.855	C5'	H5'	0.950
	C25	1.862		C6'	1.360
	C21	1.881		C4'A	1.423
	H26A	2.370		H6'	2.011
	H26C	2.370		C7'	2.399
	H26B	2.370		C8'A	2.450
	H25B	2.376		C4'	2.485
	H25C	2.376	H5'	C5'	0.950
	H25A	2.376		C6'	2.003
C21	C24	1.532		C4'A	2.061
	C23	1.534		H6'	2.299
	C22	1.541	C6'	H6'	0.950
	SI21	1.881		C5'	1.360
	H24B	2.075		C7'	1.413
	H24A	2.075		H5'	2.003
	H24C	2.075		H7'	2.057
	H23A	2.078		C8'	2.415
	H23B	2.078		C4'A	2.429
	H23C	2.078	H6'	C6'	0.950
	H22A	2.084		C5'	2.011
	H22B	2.084		C7'	2.060
	H22C	2.084		H5'	2.299
C22	H22B	0.980		H7'	2.362
	H22C	0.980	C7'	H7'	0.950
	H22A	0.980		C8'	1.370
	C21	1.541		C6'	1.413
H22A	C22	0.980		H8'	2.014
	H22B	1.600		H6'	2.060
	H22C	1.600		C5'	2.399
	C21	2.084		C8'A	2.426
	H26A	2.433	H7'	C7'	0.950
H22B	C22	0.980		C8'	2.018
	H22A	1.600		C6'	2.057
	H22C	1.600		H8'	2.309
	C21	2.084		H6'	2.362
H22C	H24C	2.492	C8'	H8'	0.950
	C22	0.980		C7'	1.370
	H22B	1.600		C8'A	1.415
	H22A	1.600		H7'	2.018
	C21	2.084		C6'	2.415
	H23B	2.477		C4'A	2.444
C23	H23A	0.980	H8'	C8'	0.950
	H23C	0.980		C7'	2.014
	H23B	0.980		C8'A	2.055
	C21	1.534		H6	2.226
H23A	C23	0.980		H7'	2.309
	H23B	1.600	C8'A	C8'	1.415
	H23C	1.600		C4'A	1.429
	C21	2.078		C1'	1.434
H23B	C23	0.980		H8'	2.055
	H23A	1.600		C7'	2.426
	H23C	1.600		C2'	2.429
	C21	2.078		C5'	2.450
	H22C	2.477		C4'	2.450
	H24B	2.483			
H23C	C23	0.980			
	H23A	1.600			
	H23B	1.600			

C24	C21	2.078
	H24B	0.980
	H24A	0.980
	H24C	0.980
	C21	1.532

2-[1-2-Methoxynaphthyl]-1,4-naphthochinon 93**Bibliographic data for 93****Crystal data for 93**

Formula sum	C ₄₄ O ₆ H ₃₂ Cl ₄
Formula weight	798.54
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1 (no. 2)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.3094(3) Å <i>b</i> = 10.1887(3) Å <i>c</i> = 11.3327(4) Å α = 63.91(0)° β = 77.75(0)° γ = 89.48(0)°
Cell volume	939.07(111) Å ³
Density, calculated	1.412 g/cm ³
Pearson code	aP86
Formula type	N2O3P16Q22
Wyckoff sequence	i ⁴³

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²) for 93

Atom	Wyck.	x	y	z	U
C1	2i	0.60723	0.29028	0.16051	
C2	2i	0.67706	0.42924	0.07340	
O2	2i	0.80288	0.43475	-0.01732	
C21	2i	0.88544	0.57508	-0.10266	
H21A	2i	0.97207	0.56387	-0.16271	-1.5000

H21B	2i	0.91761	0.61458	-0.04674	-1.5000
H21C	2i	0.82302	0.64262	-0.15680	-1.5000
C3	2i	0.61892	0.55537	0.07841	
H3	2i	0.66813	0.65000	0.01803	-1.2000
C4	2i	0.49121	0.54054	0.17077	
H4	2i	0.45263	0.62586	0.17397	-1.2000
C4A	2i	0.41512	0.40133	0.26166	
C5	2i	0.28386	0.38590	0.35912	
H5	2i	0.24568	0.47078	0.36363	-1.2000
C6	2i	0.21189	0.25083	0.44631	
H6	2i	0.12440	0.24192	0.51133	-1.2000
C7	2i	0.26761	0.12421	0.43982	
H7	2i	0.21595	0.03060	0.49982	-1.2000
C8	2i	0.39503	0.13410	0.34834	
H8	2i	0.43149	0.04745	0.34655	-1.2000
C8A	2i	0.47312	0.27358	0.25591	
C1	2i	0.67954	0.16146	0.15633	
C2	2i	0.81746	0.13064	0.20818	
O2	2i	0.85617	0.19942	0.26297	
C2	2i	0.90191	0.01118	0.19560	
C3	2i	1.03856	-0.01039	0.22980	
H3	2i	1.07876	0.05245	0.25898	-1.2000
C4	2i	1.11551	-0.12455	0.22086	
H4	2i	1.20911	-0.13888	0.24309	-1.2000
C5	2i	1.05671	-0.21756	0.17976	
H5	2i	1.10966	-0.29592	0.17502	-1.2000
C6	2i	0.92112	-0.19686	0.14557	
H6	2i	0.88102	-0.26126	0.11795	-1.2000
C6	2i	0.84343	-0.08133	0.15171	
C7	2i	0.70061	-0.05487	0.11028	
O7	2i	0.64579	-0.13335	0.07236	
C8	2i	0.62646	0.07272	0.11321	
H8	2i	0.53724	0.09286	0.08326	-1.2000
C1C	2i	0.68909	0.39314	0.42404	
H1C1	2i	0.69027	0.34359	0.36581	-1.2000
H1C2	2i	0.65276	0.49058	0.37960	-1.2000
CL1	2i	0.86941	0.41686	0.43949	
CL2	2i	0.56656	0.28783	0.58275	

Anisotropic displacement parameters (in Å²) for 93

Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
C1	0.02068	0.01828	0.01810	0.00151	-0.00536	-0.00887
C2	0.01945	0.01988	0.01737	0.00069	-0.00486	-0.00928
O2	0.02168	0.01994	0.02076	-0.00258	0.00183	-0.00833
C21	0.02644	0.02290	0.02239	-0.00723	-0.00080	-0.00717
C3	0.02634	0.01770	0.02120	0.00063	-0.00816	-0.00853
C4	0.02668	0.02335	0.02368	0.00768	-0.01020	-0.01329
C4A	0.02259	0.02804	0.01874	0.00547	-0.00654	-0.01210
C5	0.02723	0.03903	0.02319	0.01120	-0.00551	-0.01508
C6	0.02569	0.04761	0.02145	0.00742	0.00076	-0.01047
C7	0.02841	0.03464	0.02150	-0.00122	0.00067	-0.00299
C8	0.02653	0.02542	0.02121	0.00002	-0.00253	-0.00641
C8A	0.02024	0.02364	0.01714	0.00181	-0.00532	-0.00861
C1	0.02063	0.01626	0.01582	-0.00135	-0.00065	-0.00534
C2	0.02102	0.01664	0.01497	-0.00236	-0.00087	-0.00429
O2	0.02863	0.02383	0.02483	0.00070	-0.00831	-0.01244
C2	0.02289	0.01895	0.01513	0.00084	-0.00099	-0.00430
C3	0.02482	0.02723	0.02106	0.00287	-0.00458	-0.00717
C4	0.02828	0.03259	0.02349	0.00957	-0.00487	-0.00528
C5	0.03682	0.02679	0.02578	0.01261	-0.00306	-0.00790

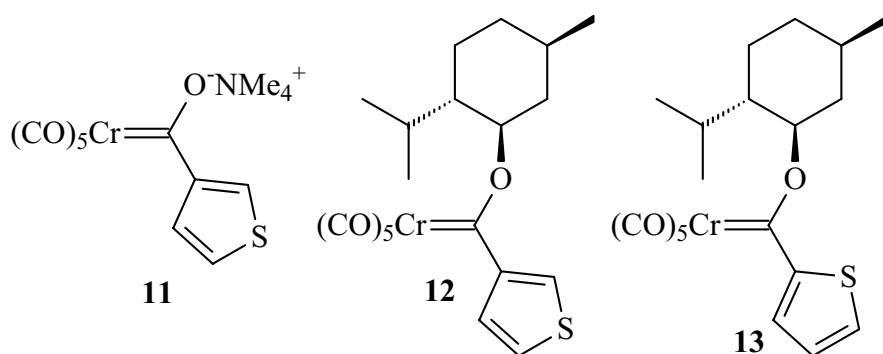
C6	0.03773	0.02194	0.02429	0.00635	-0.00390	-0.00975
C6	0.02784	0.01699	0.01776	0.00155	-0.00151	-0.00543
C7	0.02824	0.01764	0.02295	-0.00185	-0.00292	-0.00860
O7	0.03973	0.02663	0.04859	0.00266	-0.01502	-0.02415
C8	0.02239	0.02044	0.02495	0.00083	-0.00546	-0.01053
C1C	0.03455	0.05710	0.03067	0.01145	-0.01157	-0.02380
CL1	0.03132	0.05664	0.03444	0.00362	-0.00464	-0.02396
CL2	0.03481	0.04348	0.04054	-0.00131	-0.00590	-0.01685

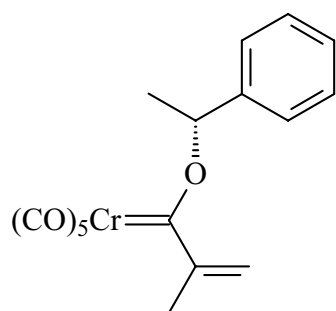
Selected geometric parameters (Å, °)**Bond lengths [Å] for 93.**

Atom#1	Atom#2	[Å]	Atom#1	Atom#2	[Å]
C1	C2	1.385	C2	C3	1.395
	C8A	1.423		C6	1.403
	C1	1.484		C2	1.486
	O2	2.330		H3	2.045
	C3	2.434		O2	2.362
	C4A	2.455		C4	2.407
	C8	2.496		C6	2.419
C2	O2	1.368	C3	H3	0.950
	C1	1.385		C4	1.391
	C3	1.409		C2	1.395
	H3	2.058		H4	2.037
	C4	2.398		C5	2.411
	C21	2.399		C6	2.424
	C8A	2.429		C2	2.492
	C1	2.466	H3	C3	0.950
O2	C2	1.368		C4	2.041
	C21	1.435		C2	2.045
	H21A	1.989		H4	2.341
	H21B	1.989	C4	H4	0.950
	H21C	1.989		C5	1.386
	C1	2.330		C3	1.391
	C3	2.442		H5	2.033
C21	H21A	0.980		H3	2.041
	H21B	0.980		C6	2.404
	H21C	0.980		C2	2.407
	O2	1.435	H4	C4	0.950
	C2	2.399		C5	2.032
H21A	C21	0.980		C3	2.037
	H21C	1.600		H5	2.330
	H21B	1.600		H3	2.341
	O2	1.989	C5	H5	0.950
H21B	C21	0.980		C6	1.385
	H21C	1.600		C4	1.386
	H21A	1.600		H4	2.032
	O2	1.989		H6	2.034
	H3	2.357		C6	2.408
H21C	C21	0.980		C3	2.411
	H21A	1.600	H5	C5	0.950
	H21B	1.600		C6	2.032
	O2	1.989		C4	2.033
	H3	2.220		H4	2.330
C3	H3	0.950		H6	2.333
	C4	1.367	C6	H6	0.950
	C2	1.409		C5	1.385
	H4	2.009		C6	1.396
	C4A	2.427		H5	2.032

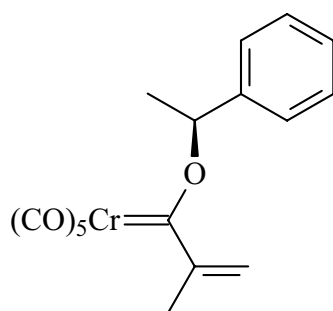
	C1	2.434		C4	2.404
	O2	2.442		C2	2.419
H3	C3	0.950	H6	C6	0.950
	C4	2.020		C5	2.034
	C2	2.058		C6	2.044
	H21C	2.220		H5	2.333
	H4	2.309	C6	C6	1.396
	H21B	2.357		C2	1.403
C4	H4	0.950		C7	1.486
	C3	1.367		H6	2.044
	C4A	1.414		O7	2.369
	H3	2.020		C5	2.408
	C2	2.398		C3	2.424
	C8A	2.447	C7	O7	1.219
	C5	2.473		C8	1.476
H4	C4	0.950		C6	1.486
	C3	2.009		H8	2.103
	C4A	2.052		C1	2.476
	H3	2.309	O7	C7	1.219
	H5	2.478		C8	2.338
C4A	C4	1.414		C6	2.369
	C5	1.420	C8	H8	0.950
	C8A	1.427		C1	1.341
	H4	2.052		C7	1.476
	H5	2.061		O7	2.338
	C6	2.421		C2	2.461
	C3	2.427		C1	2.496
	C8	2.448	H8	C8	0.950
	C1	2.455		C1	1.980
C5	H5	0.950		C7	2.103
	C6	1.363	C1C	H1C2	0.990
	C4A	1.420		H1C1	0.990
	H6	2.015		CL1	1.754
	C7	2.403		CL2	1.773
	C8A	2.459	H1C1	C1C	0.990
	C4	2.473		H1C2	1.601
H5	C5	0.950		CL1	2.280
	C6	2.010		CL2	2.297
	C4A	2.061	H1C2	C1C	0.990
	H6	2.308		H1C1	1.601
	H4	2.478		CL1	2.280
C6	H6	0.950		CL2	2.297
			CL1	C1C	1.754
	C5	1.363		H1C1	2.280
	C7	1.412		H1C2	2.280
	H5	2.010	CL2	C1C	1.773
	H7	2.053		H1C2	2.297
	C4A	2.421		H1C1	2.297
	C8	2.424			
H6	C6	0.950			
	C5	2.015			
	C7	2.059			
	H5	2.308			
	H7	2.355			
C7	H7	0.950			
	C8	1.371			
	C6	1.412			
	H8	2.019			
	H6	2.059			
	C5	2.403			
	C8A	2.427			

H7	C7	0.950
	C8	2.016
	C6	2.053
	H8	2.310
	H6	2.355
C8	H8	0.950
	C7	1.371
	C8A	1.425
	H7	2.016
	C6	2.424
H8	C4A	2.448
	C8	0.950
	C7	2.019
	C8A	2.069
	H7	2.310
C8A	C1	1.423
	C8	1.425
	C4A	1.427
	H8	2.069
	C7	2.427
	C2	2.429
	C4	2.447
	C5	2.459
C1	C8	1.341
	C1	1.484
	C2	1.498
	H8	1.980
	O2	2.362
	C2	2.466
	C7	2.476
C2	O2	1.220
	C2	1.486
	C1	1.498
	C8	2.461
	C3	2.492
O2	C2	1.220
	C2	2.362
	C1	2.362

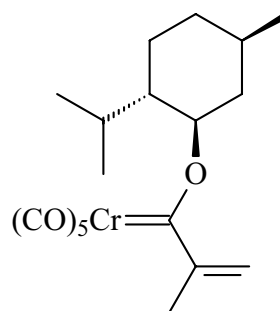




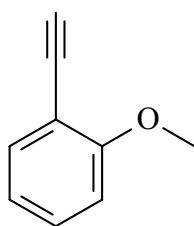
14



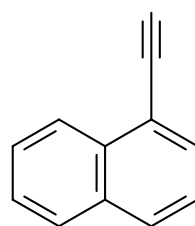
15



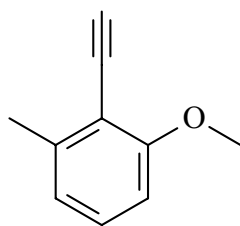
16



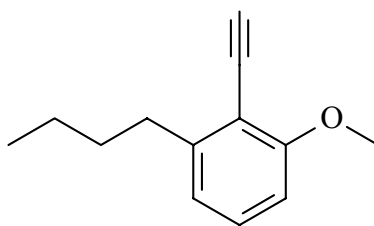
17



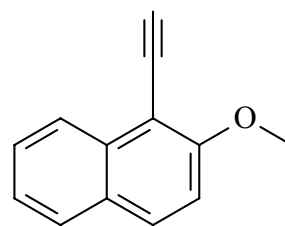
18



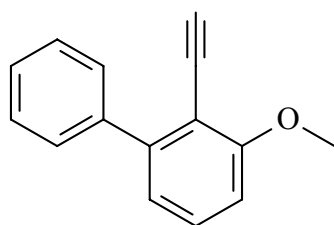
19



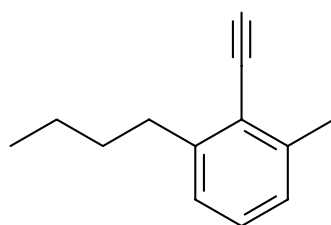
20



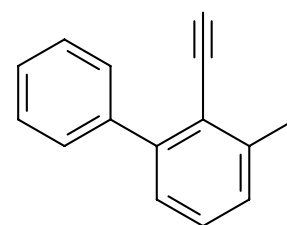
21



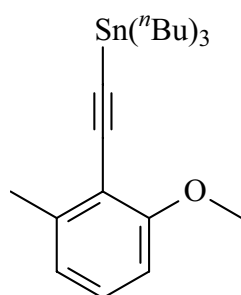
22



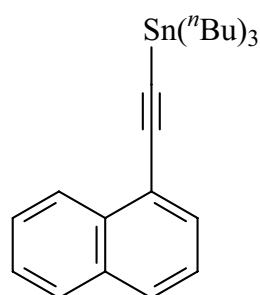
23



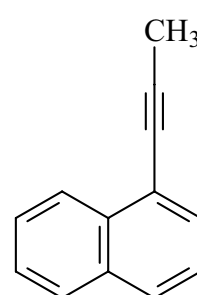
24



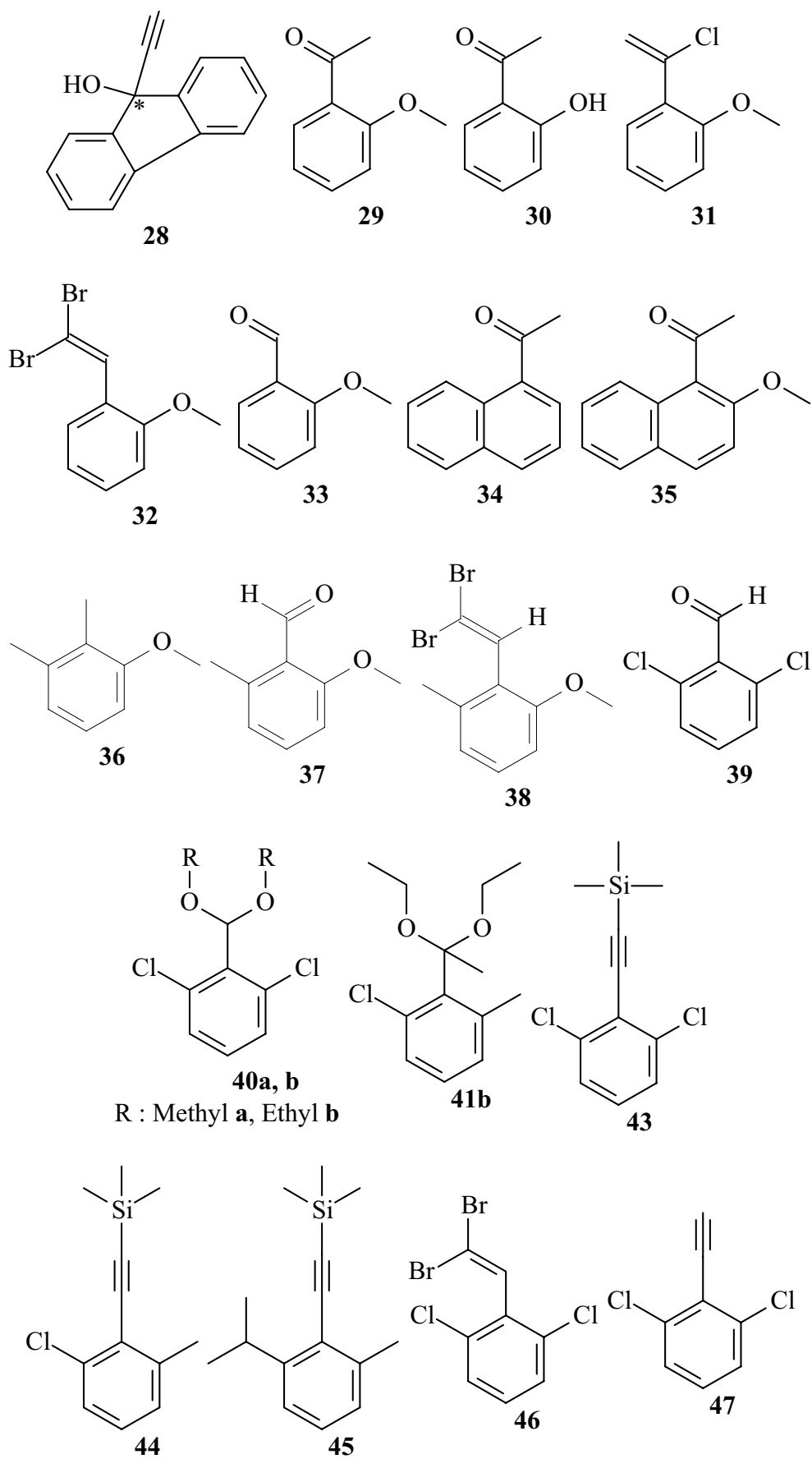
25

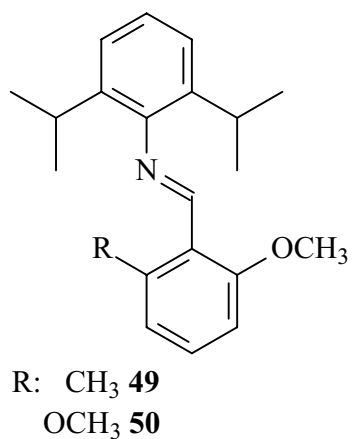
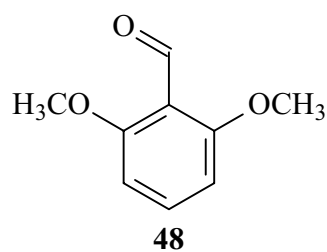


26

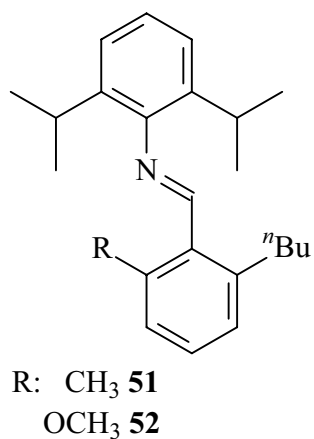


27

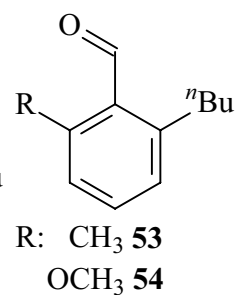




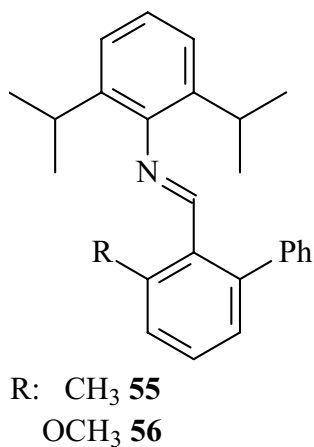
OCH₃ **50**



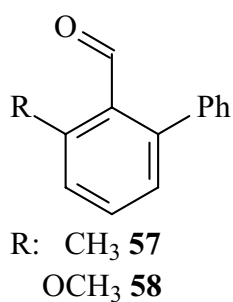
OCH₃ **52**



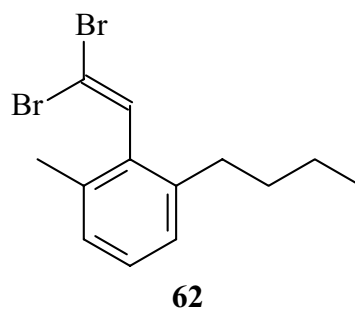
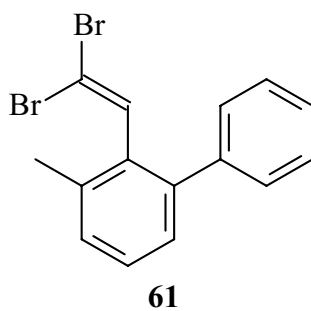
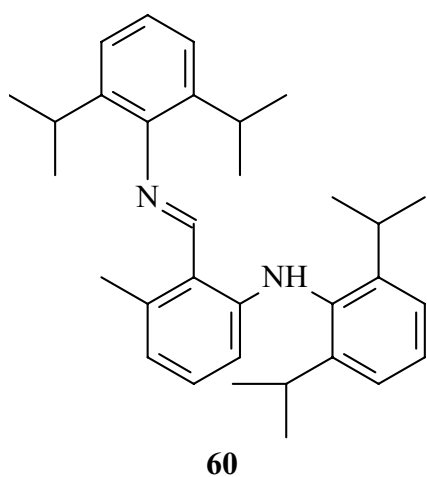
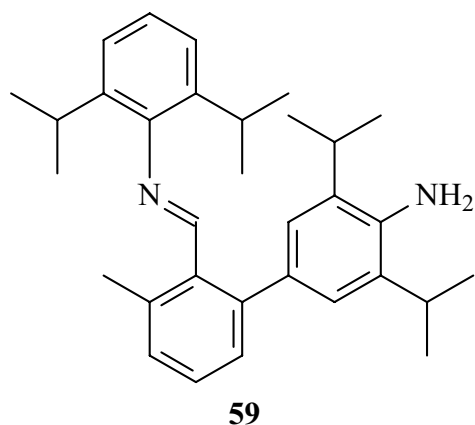
OCH₃ **54**

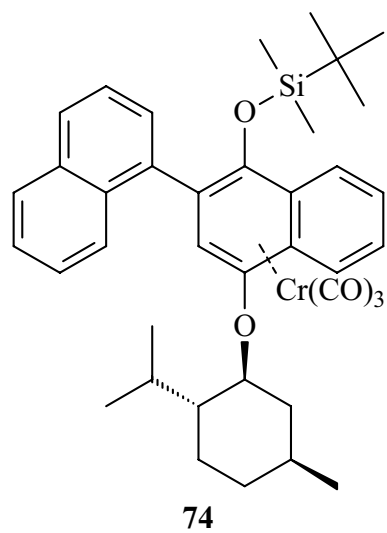
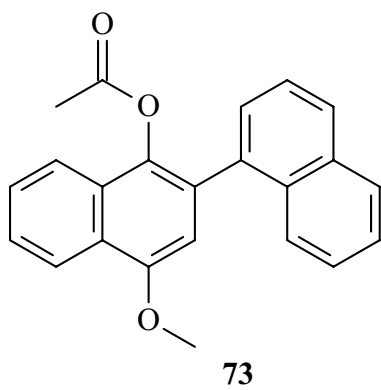
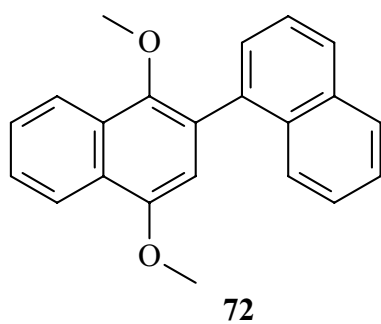
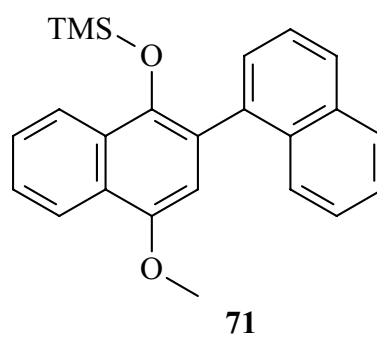
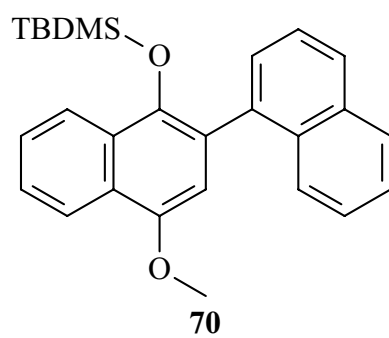
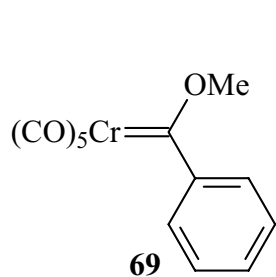
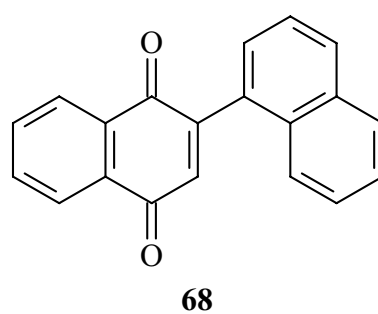
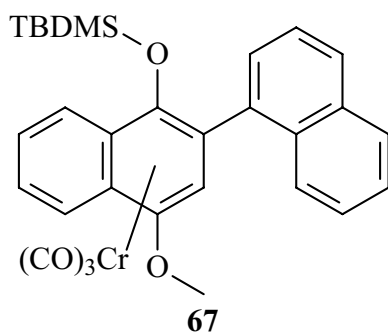
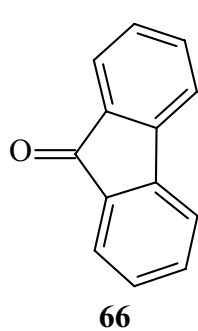
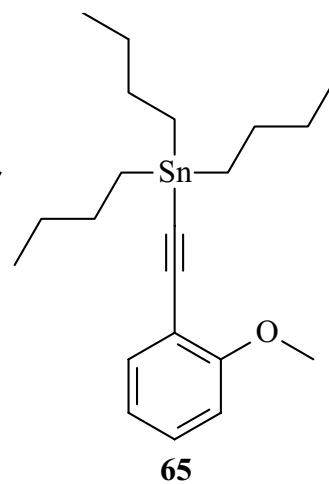
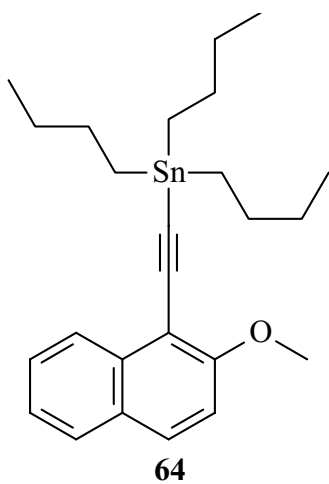
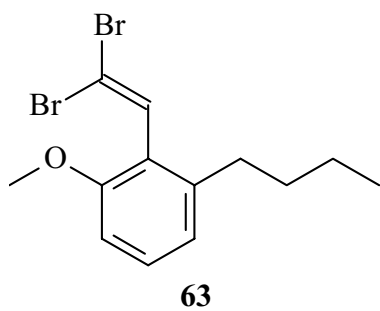


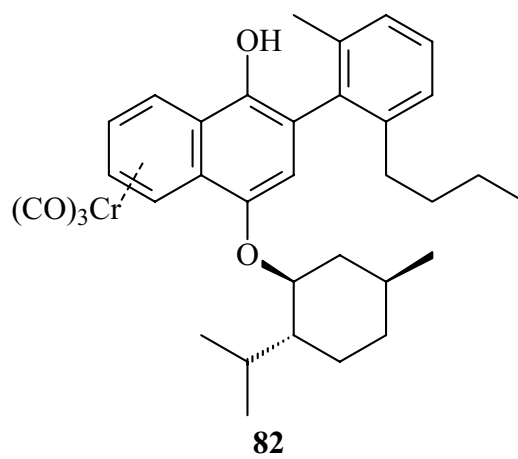
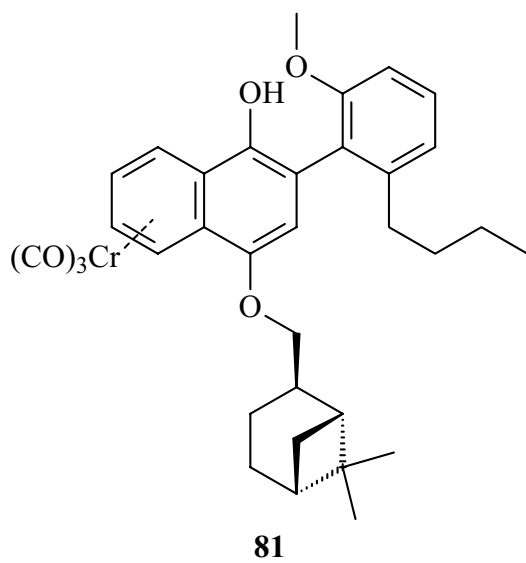
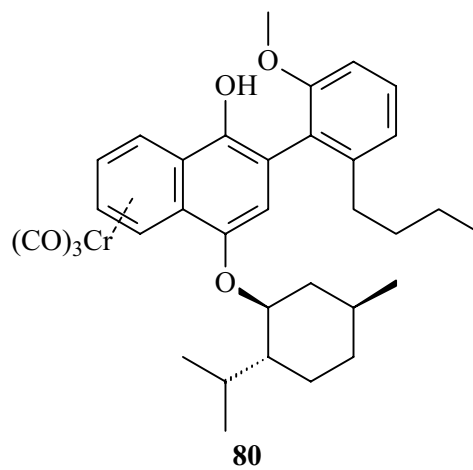
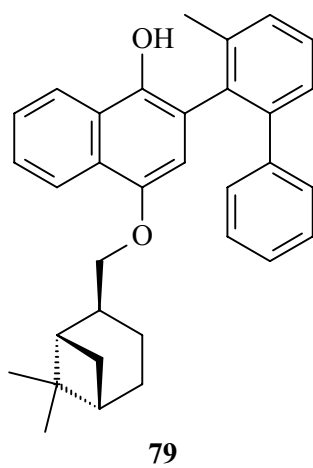
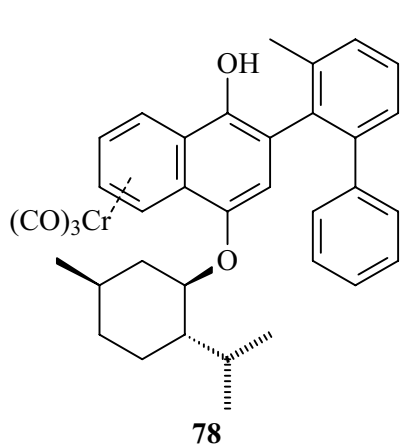
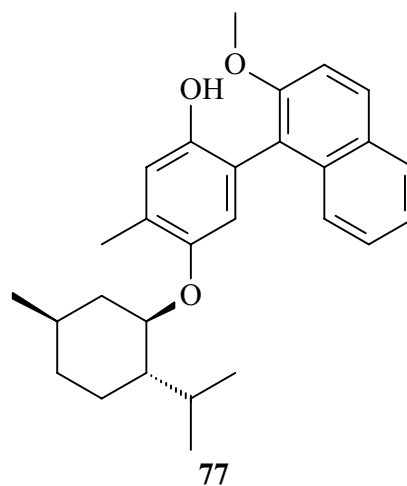
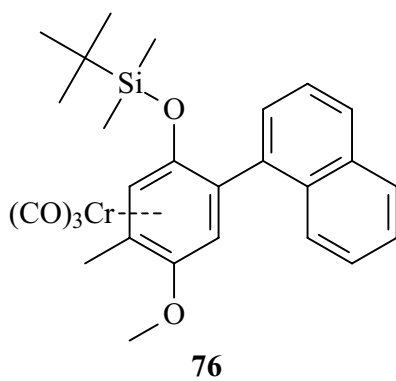
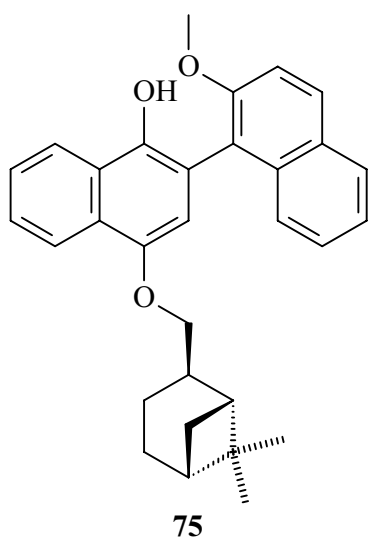
OCH₃ **56**

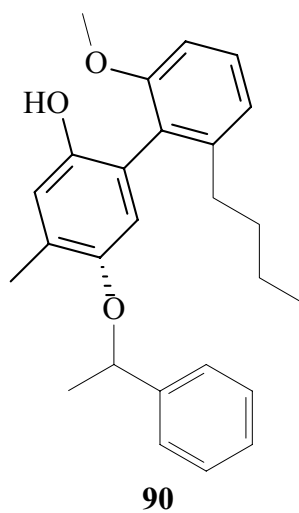
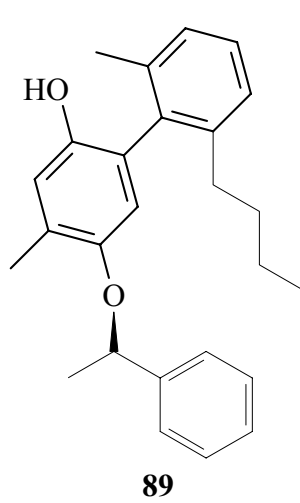
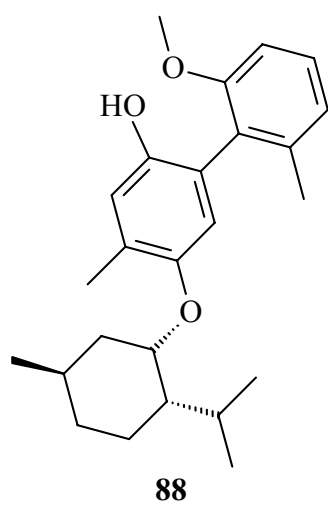
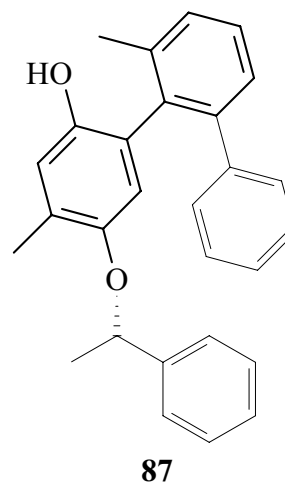
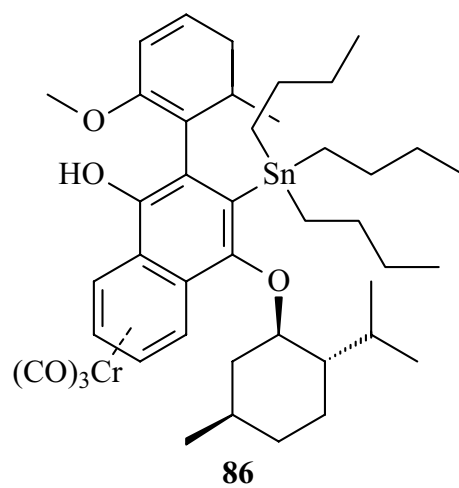
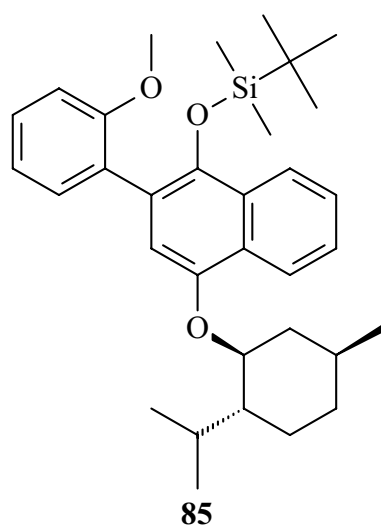
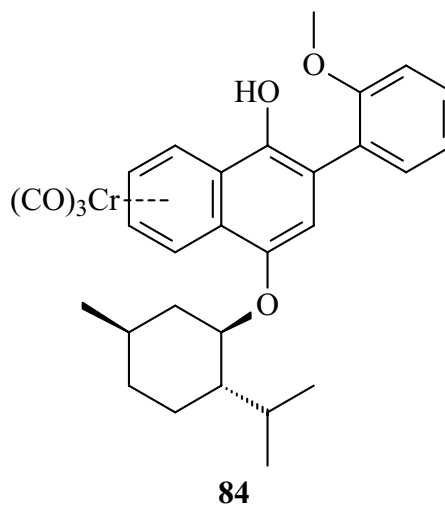
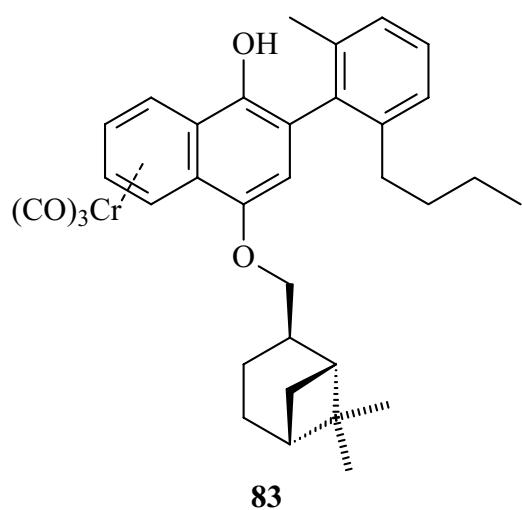


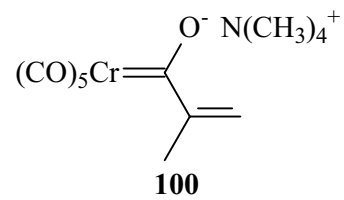
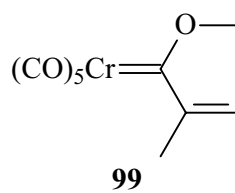
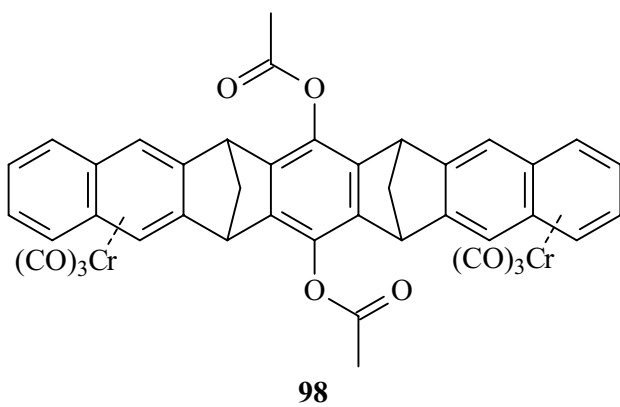
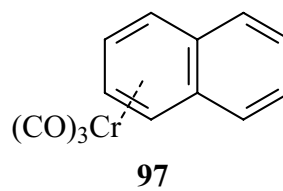
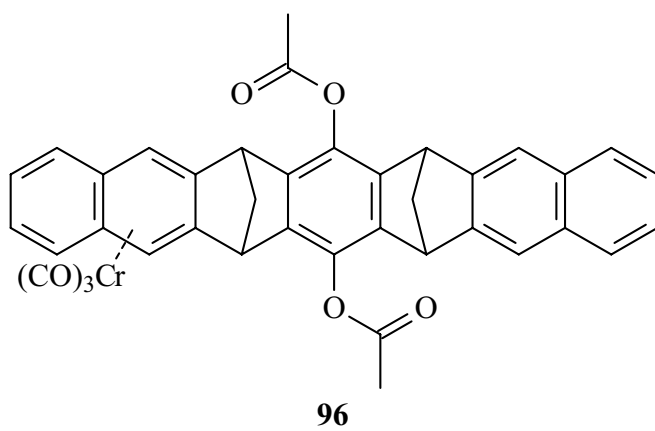
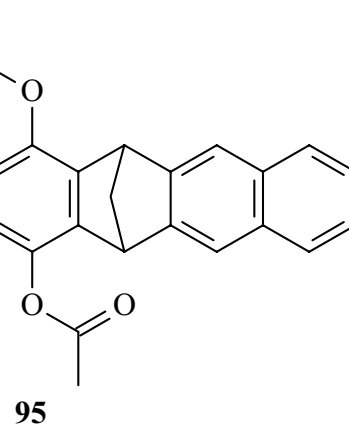
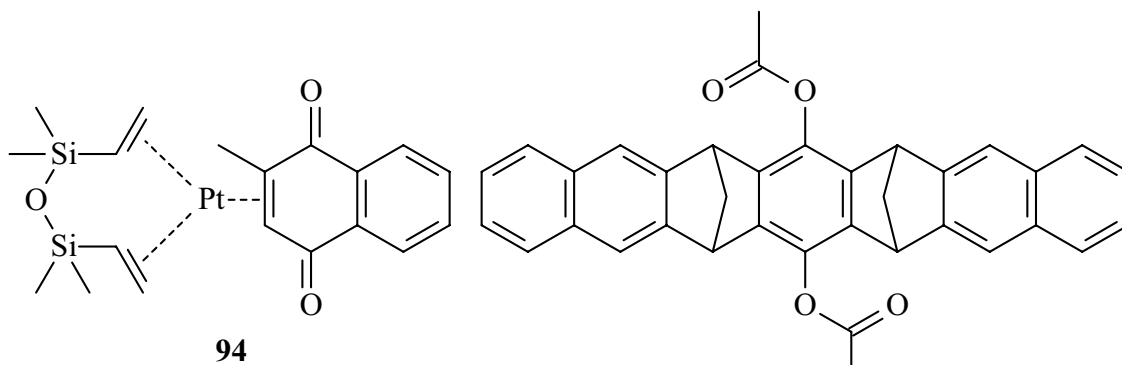
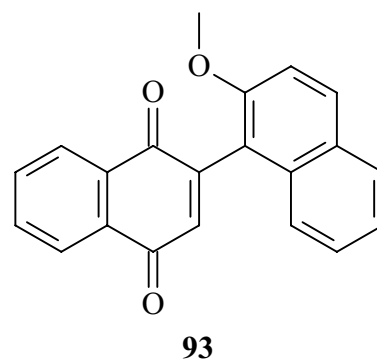
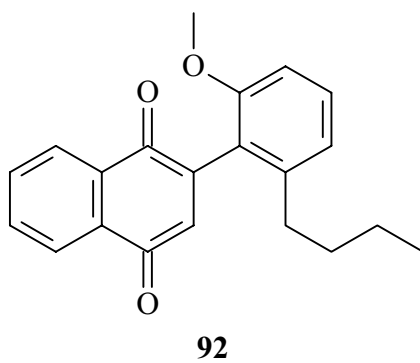
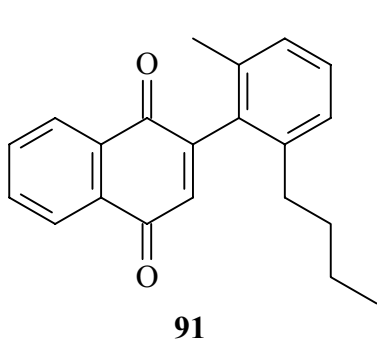
OCH₃ **58**











Pentacarbonyl-[(1*S*, 2*S*, 5*S*)-(-)-myrtanyloxybenzyliden]chrom(0) 3

Pentacarbonyl-[(1*R*, 2*S*, 5*R*)-(-)-menthyloxy-3-thienyl]chrom(0)carben-komplex 12

1-Ethynyl-2-methoxybenzen 17

1-Ethynyl-2-methoxy-6-methylbenzen 19

6-*n*-Butyl-1-ethynyl-2-methylenzen 23

1-Ethynyl-6-methyl-2-phenylbenzen 24

1-Hydroxy-2-(1-2-methoxynaphthyl)-4-(1*S*,2*S*,5*S*)-(-)-myrtanyloxy-naphthalen 75

1,2,3,4,5,6,- η^6 -Tricarbonyl[(1-*tert.*-Butyldimethylsilyloxy)-4-methoxy-5-methyl-2-(1-naphthyl)benzen]chrom(0) 76

4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(1*R*, 2*S*, 5*R*)-(-)-menthyloxy-2-(6-methyl-2-phenylphenyl)naphthalen]chrom(0) 78

1-Hydroxy-4-(1*S*, 2*S*, 5*S*)-(-)-myrtanyloxy-2-(6-methyl-2-phenylphenyl)naphthalen 79

4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(1*S*,2*S*,5*S*)-(-)-myrtanyloxy-2-(6-*n*-butyl-2-methoxyphenyl)naphthalen]chrom(0) 81

4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthyloxy-2-(2-*n*-butyl-6-methylphenyl)naphthalen]chrom(0) 82

4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(1*S*,2*S*,5*S*)-(-)-myrtanyloxy-2-(2-*n*-butyl-6-methylphenyl)naphthalen]chrom(0)

834a, 5, 6, 7, 8, 8a- η^6 -Tricarbonyl[1-Hydroxy-4-(1*R*,2*S*,5*R*)-menthoxy-2-(1-2-methoxyphenyl)naphthalen]chrom(0) 84

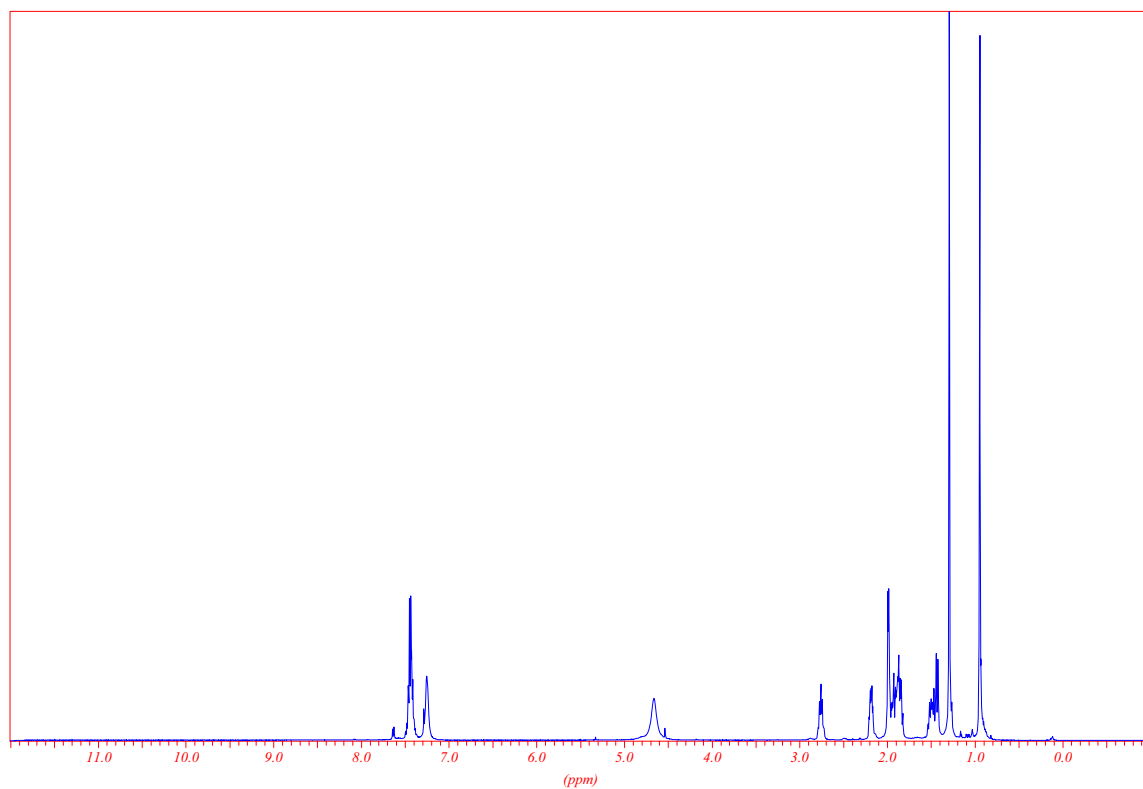
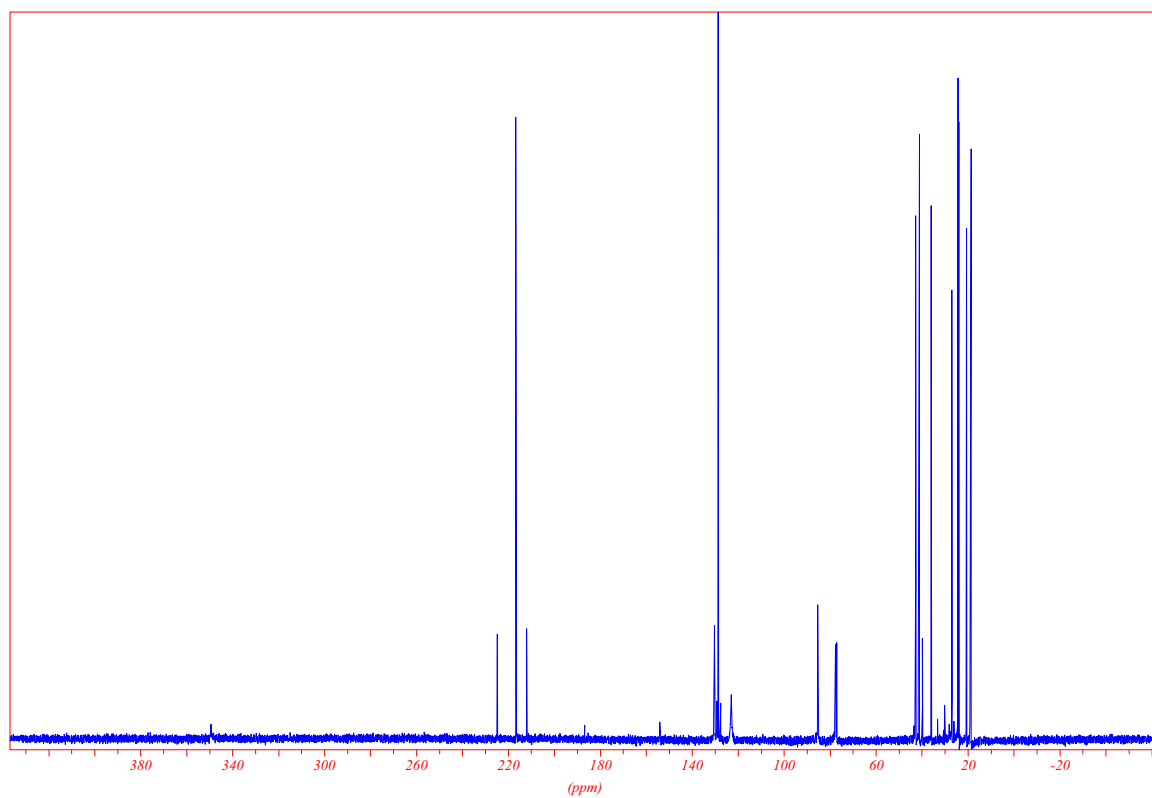
4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthyloxy-2-(2-methoxy-6-methylphenyl)-3-(tri-*n*-butylstannyl)naphthalen]chrom(0) 86

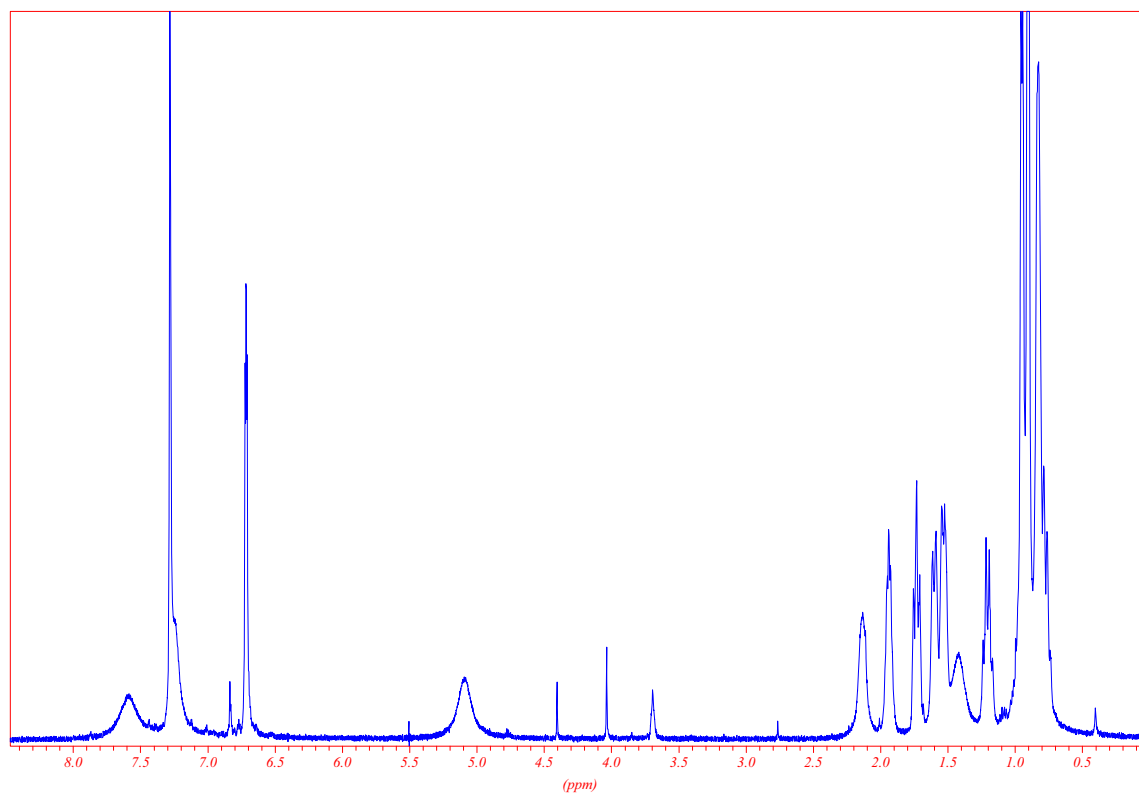
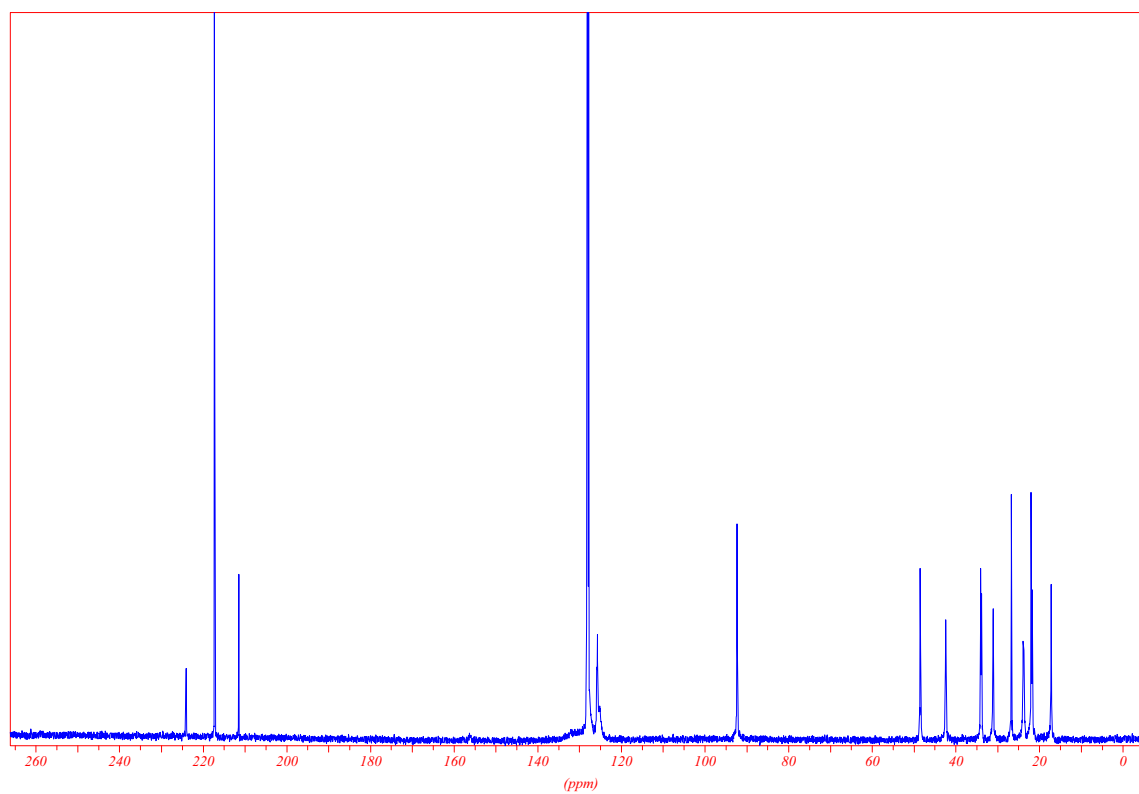
1-Hydroxy-4-[(1*R*)-1-phenylethoxy]-2-(6-methyl-2-phenylphenyl)-5-methylnaphthalen 87

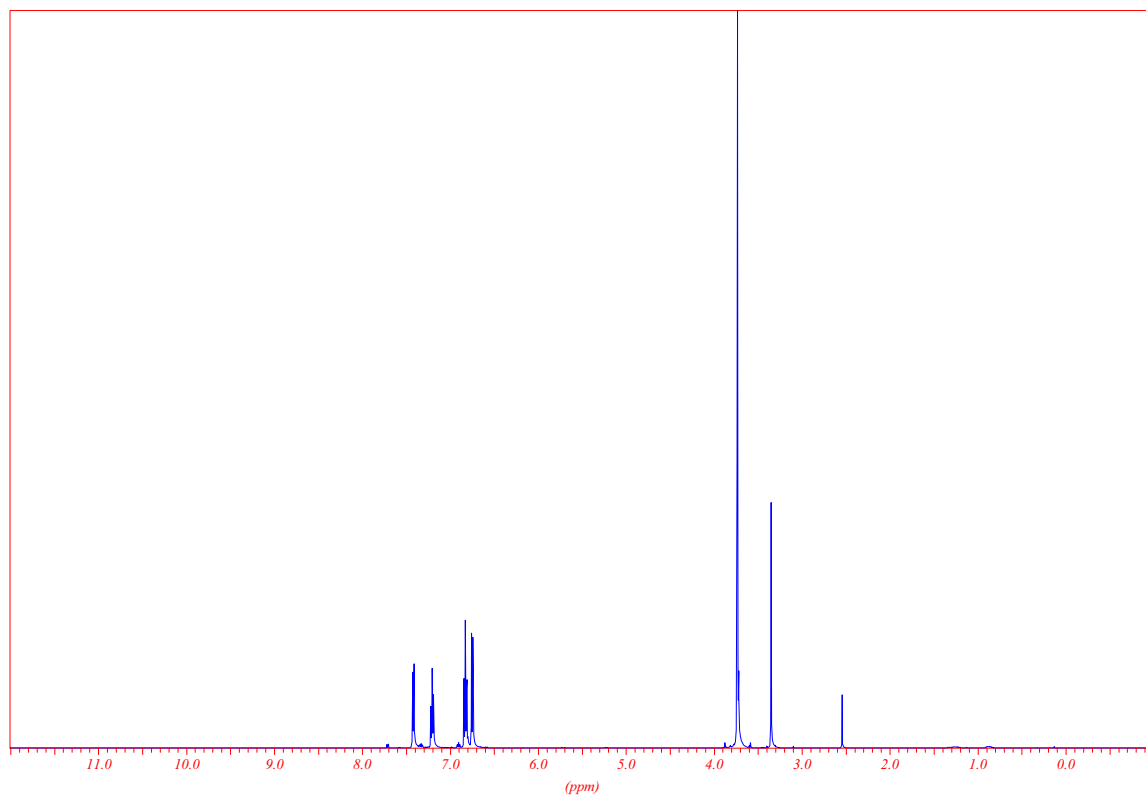
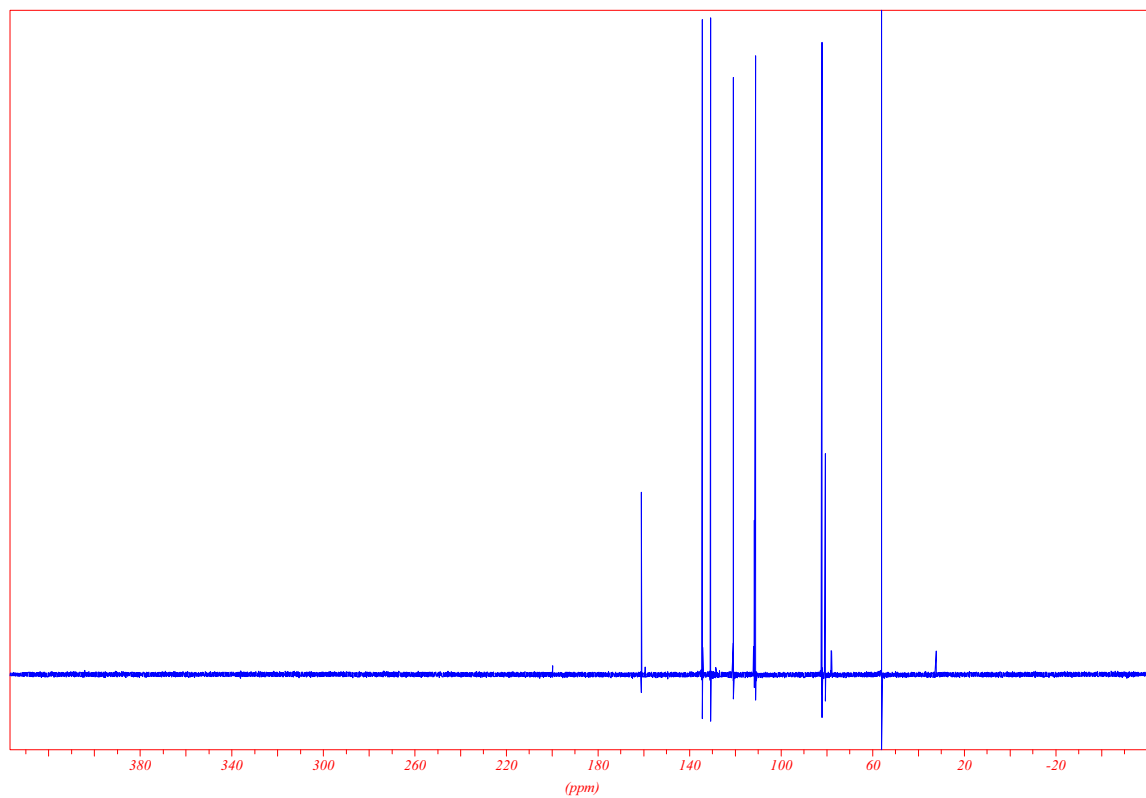
2-[1-2-Methoxynaphthyl]-1,4-naphthochinon 93

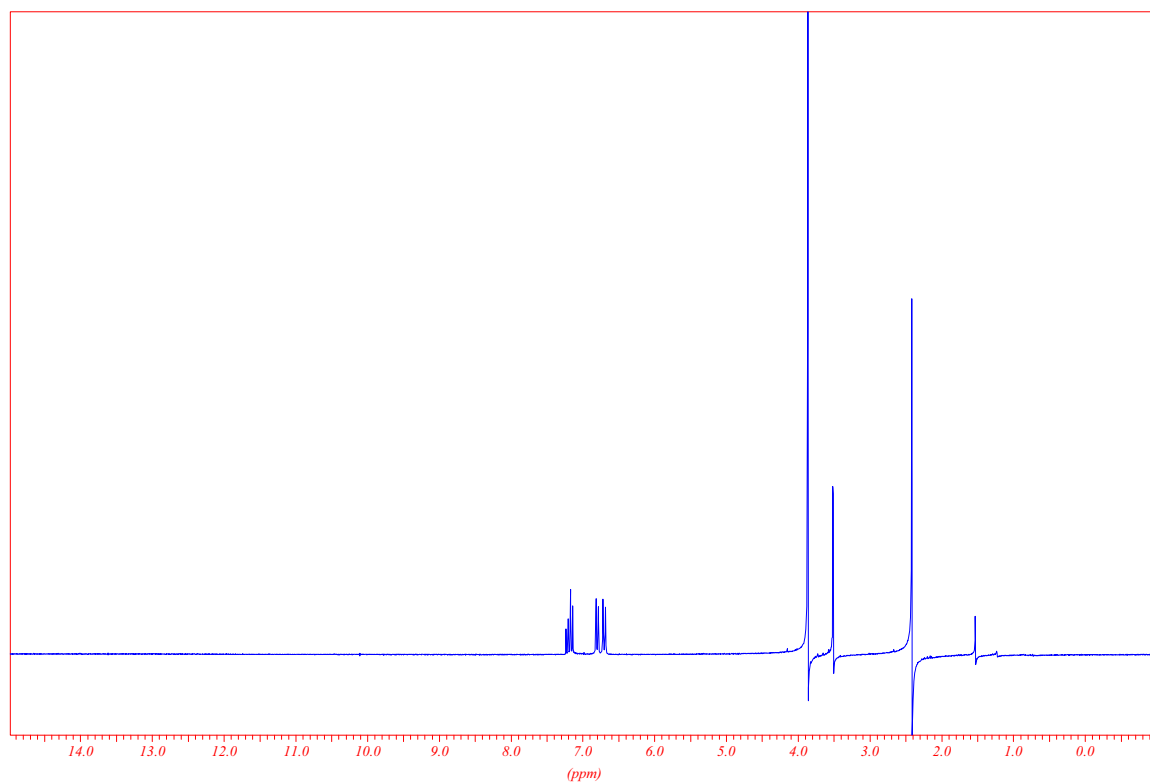
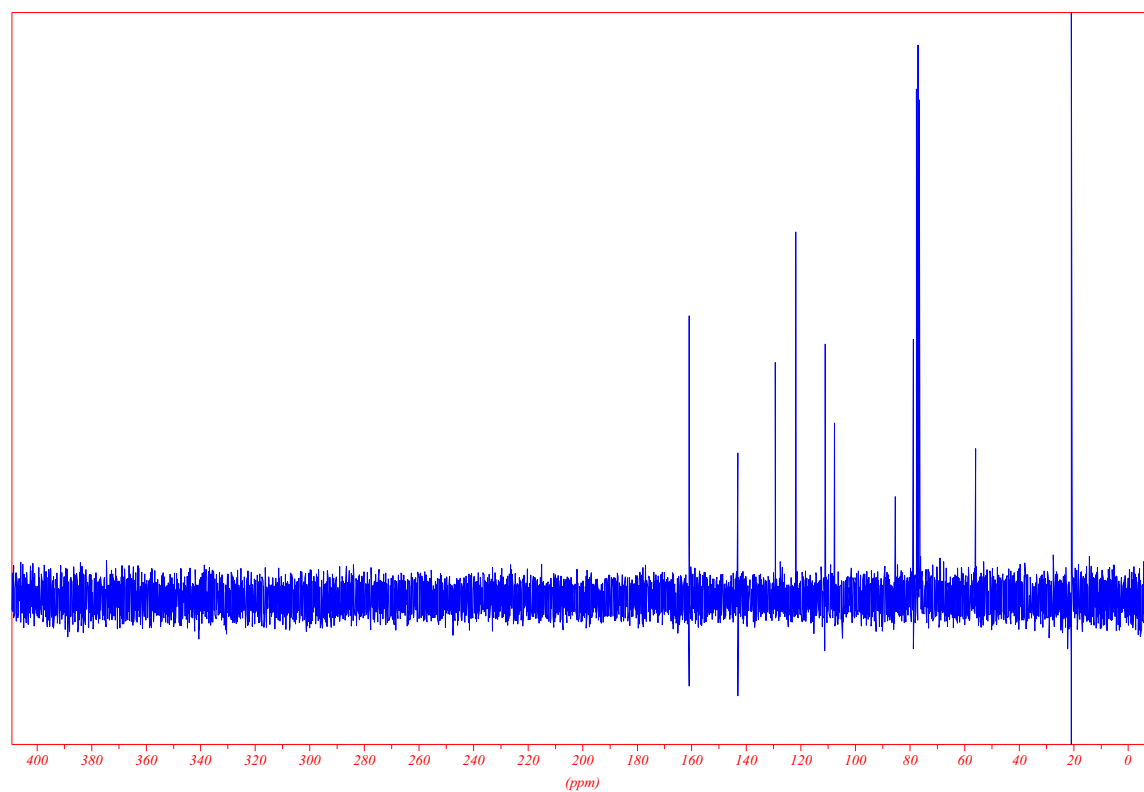
4a,5,5a,17a,18,18a- η^6 -Tricarbonyl[-7,16-diacetoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen]chrom(0) 96

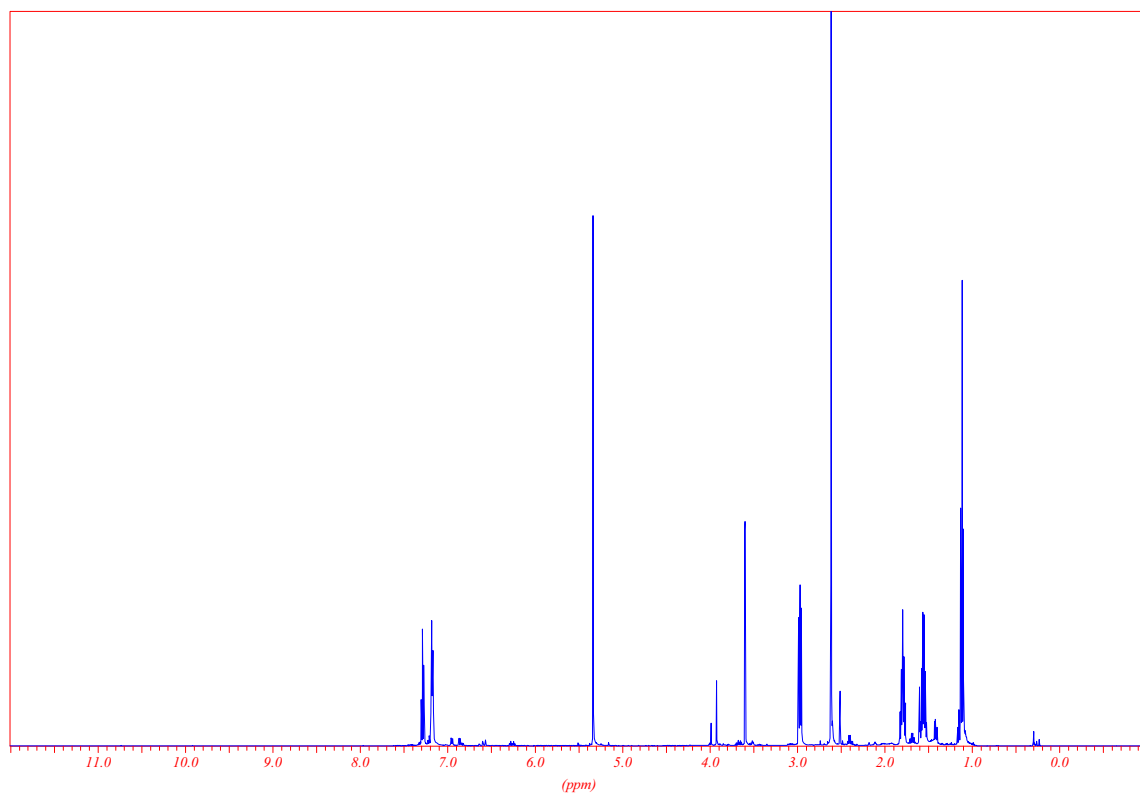
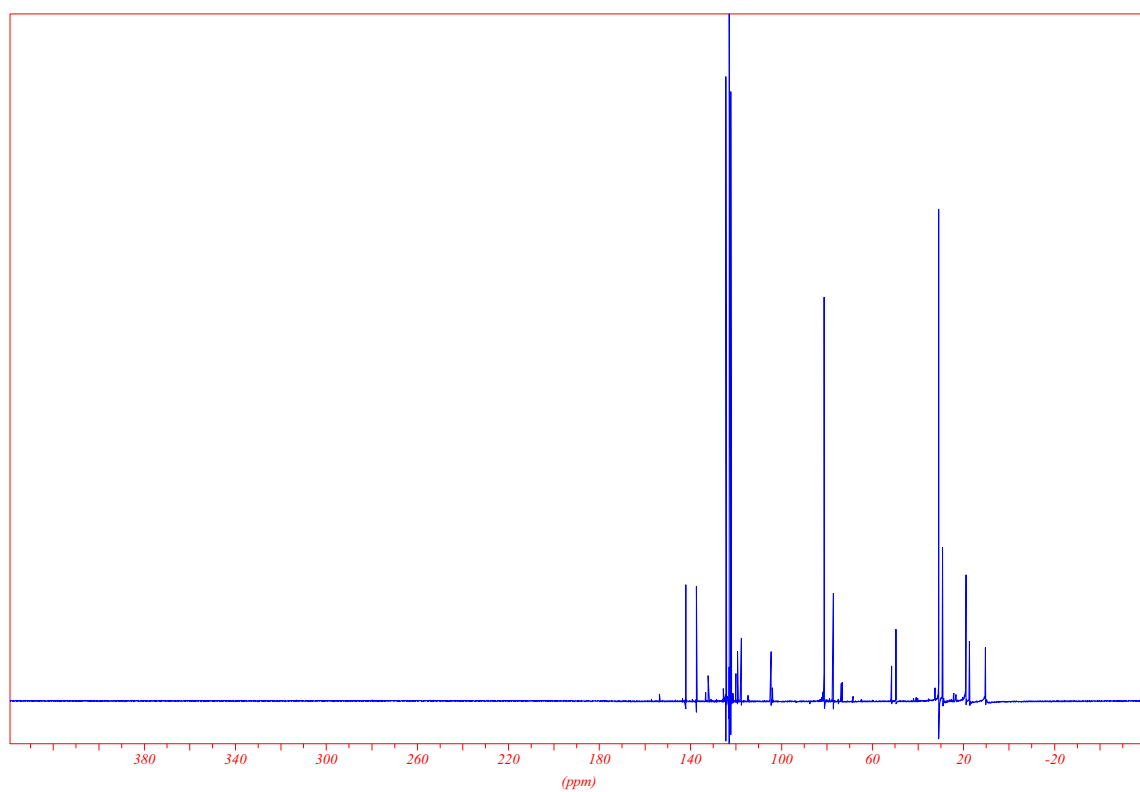
1,2,3,4,4a,18a,8a,9,9a,13a,14,14a-Bis- η^6 -tricarbonyl[-7,16-diacetoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen]chrom(0) 98

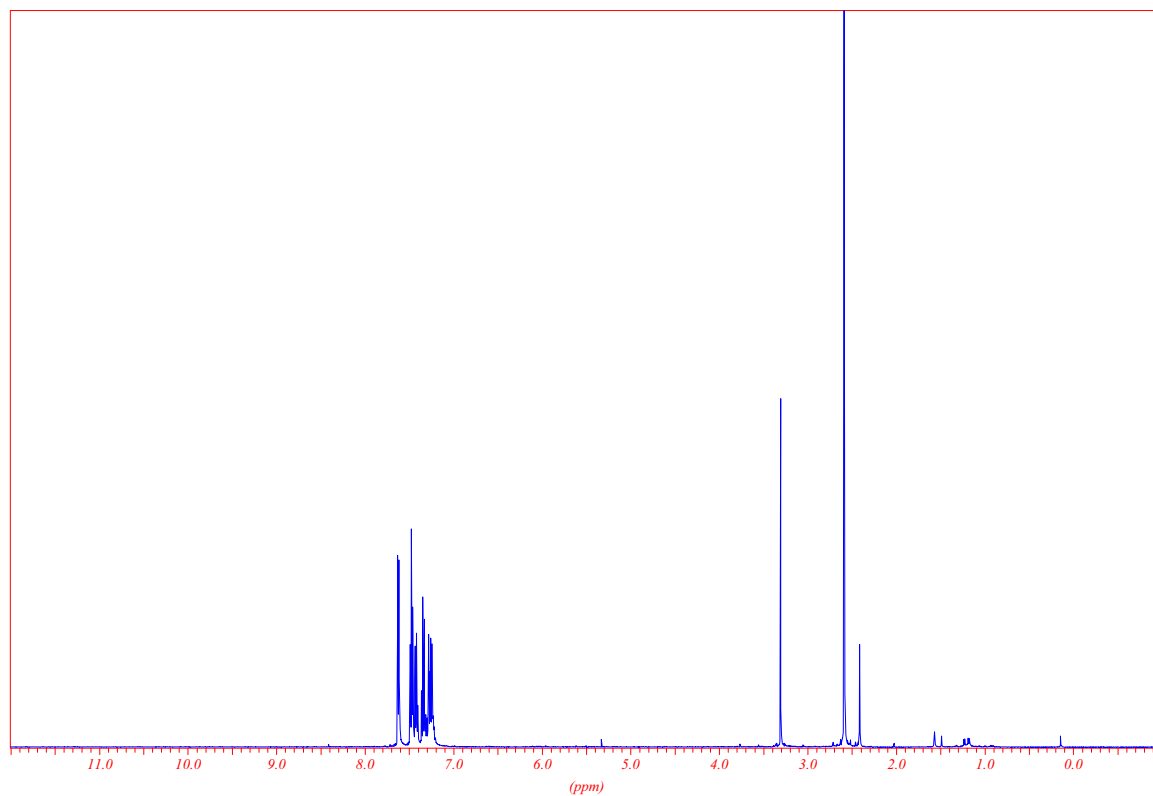
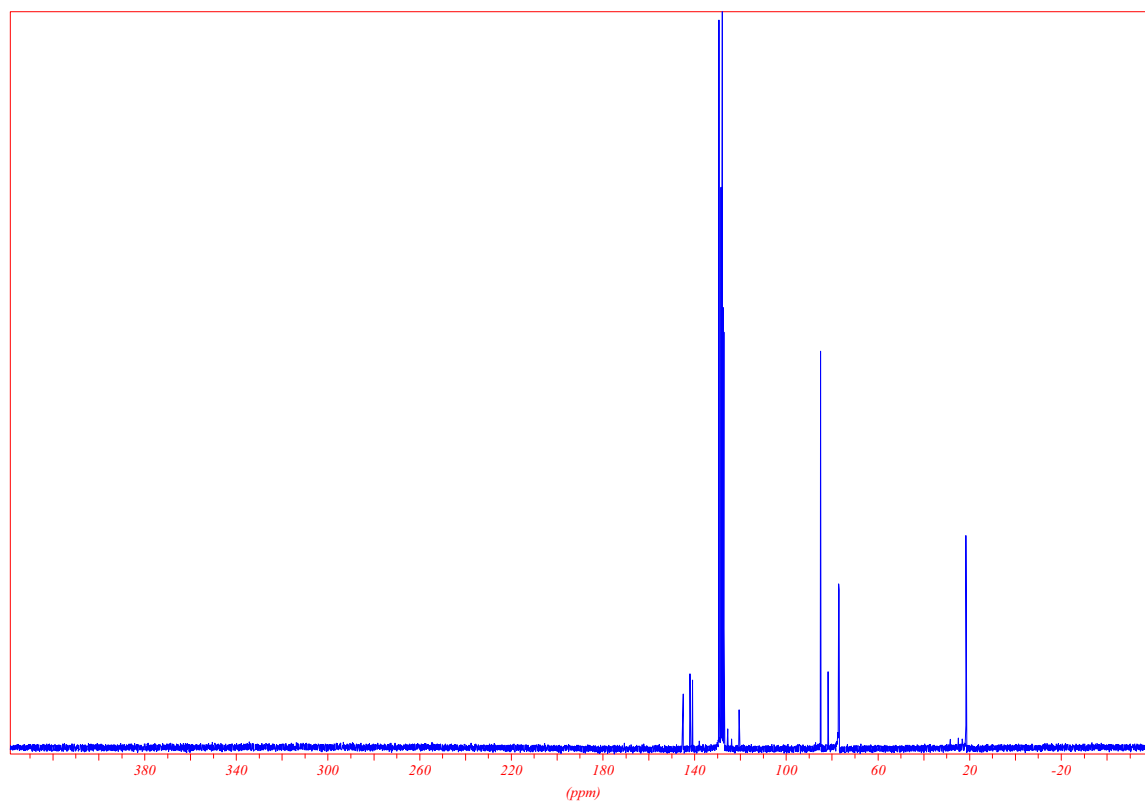
Pentacarbonyl-[(1*S*, 2*S*, 5*S*)-(-)-myrtanyloxybenzyliden]chrom(0) 3**¹H-NMR-Spektrum****¹³C-NMR-Spektrum**

Pentacarbonyl-[(1*R*, 2*S*, 5*R*)-(-)-menthyloxy-3-thienyl]chrom(0)carben-komplex 12**¹H-NMR-Spektrum****¹³C-NMR-Spektrum**

1-Ethynyl-2-methoxybenzen 17 **^1H -NMR-Spektrum** **^{13}C -NMR-Spektrum**

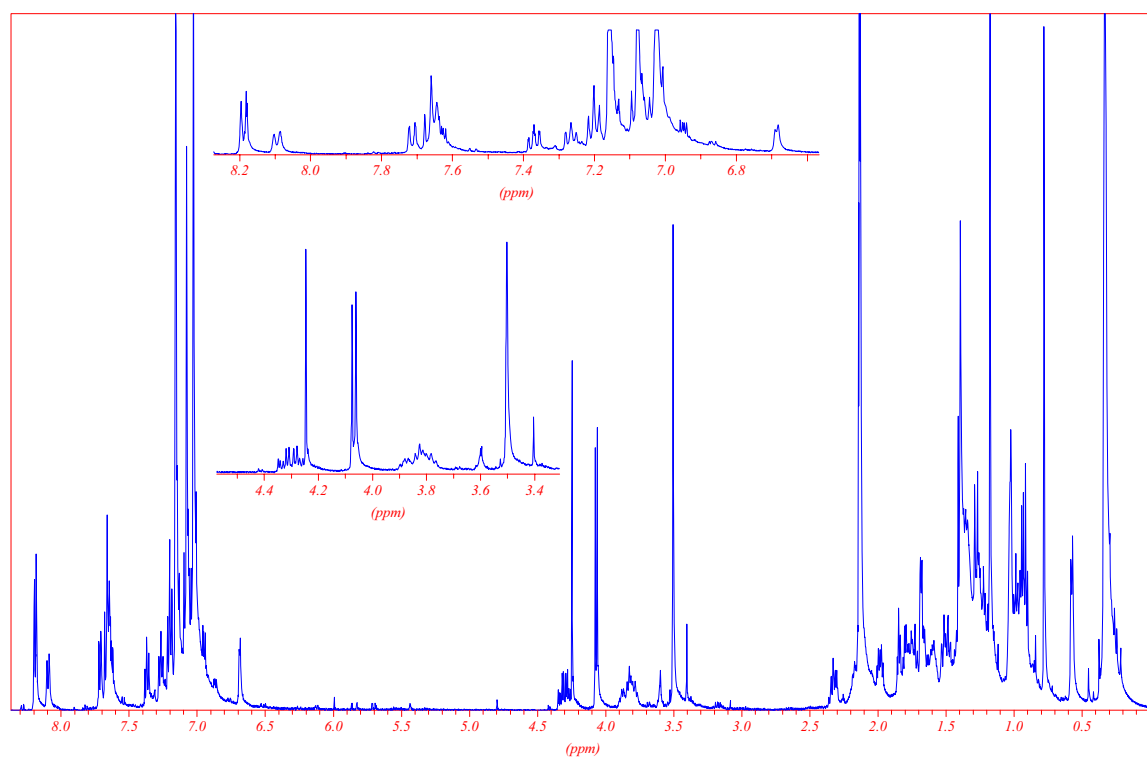
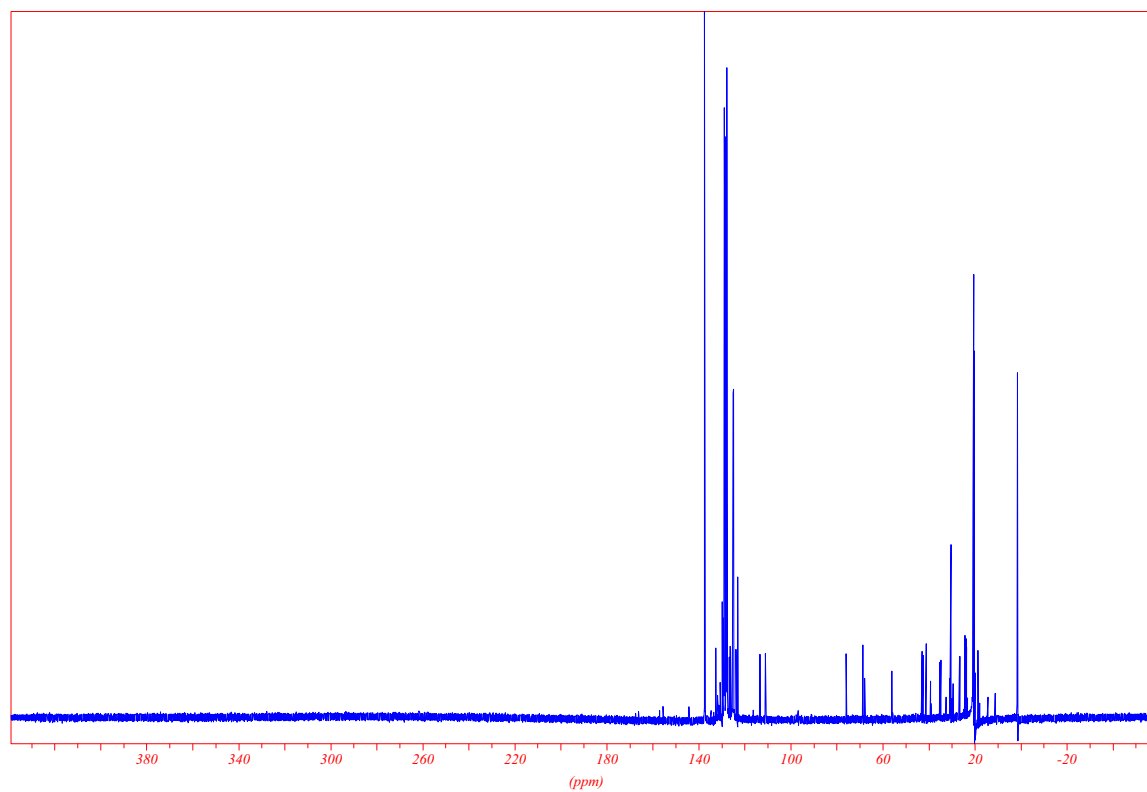
1-Ethynyl-2-methoxy-6-methylbenzen 19 **^1H -NMR-Spektrum** **^{13}C -NMR-Spektrum**

6-*n*-Butyl-1-ethinyl-2-methylenzen 23**¹H-NMR-Spektrum****¹³C-NMR-Spektrum**

1-Ethynyl-6-methyl-2-phenylbenzen 24 **^1H -NMR-Spektrum** **^{13}C -NMR-Spektrum**

1-Hydroxy-2(1-2-methoxynaphthyl)-4-(1*S*,2*S*,5*S*)-(-)-myrtanyloxy-naphthalen 75**¹H-NMR-Spektrum**

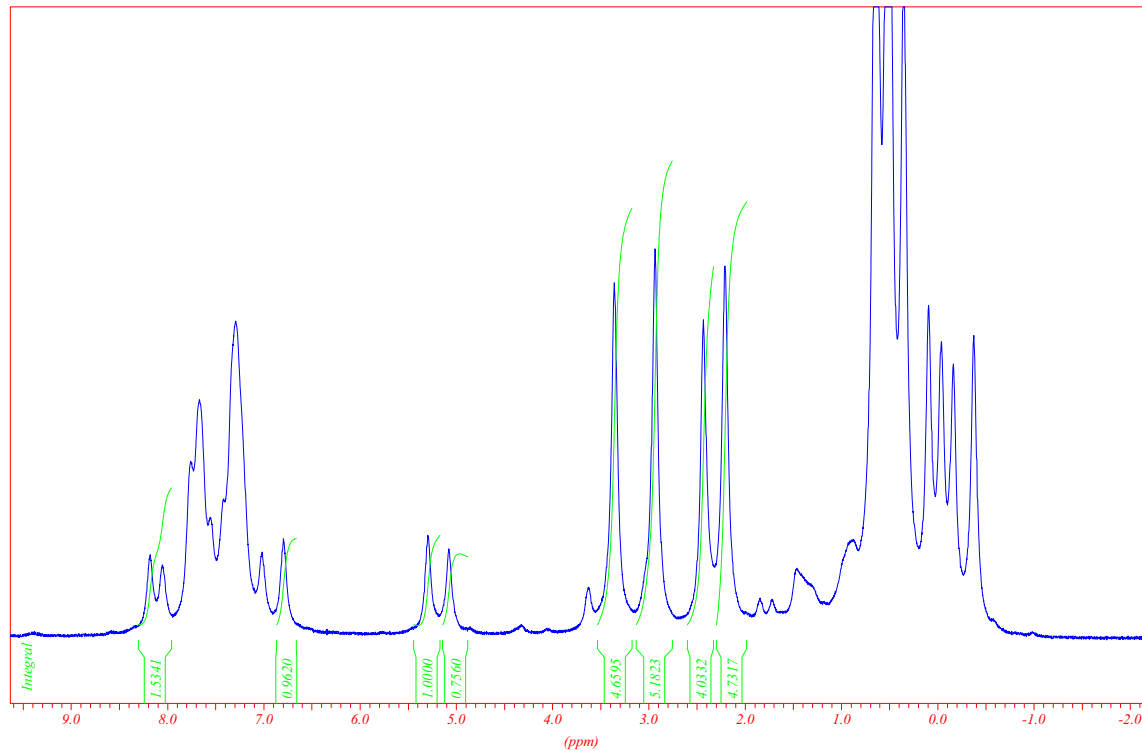
010200 B.Niethen Toluol An43S2 276K 500MHz/QNP*DO050372

**¹³C-NMR-Spektrum**

1,2,3,4,5,6- η^6 -Tricarbonyl[(1-*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-4-methoxy-5-methyl-2-(1-naphthyl)benzen]chrom(0) 76

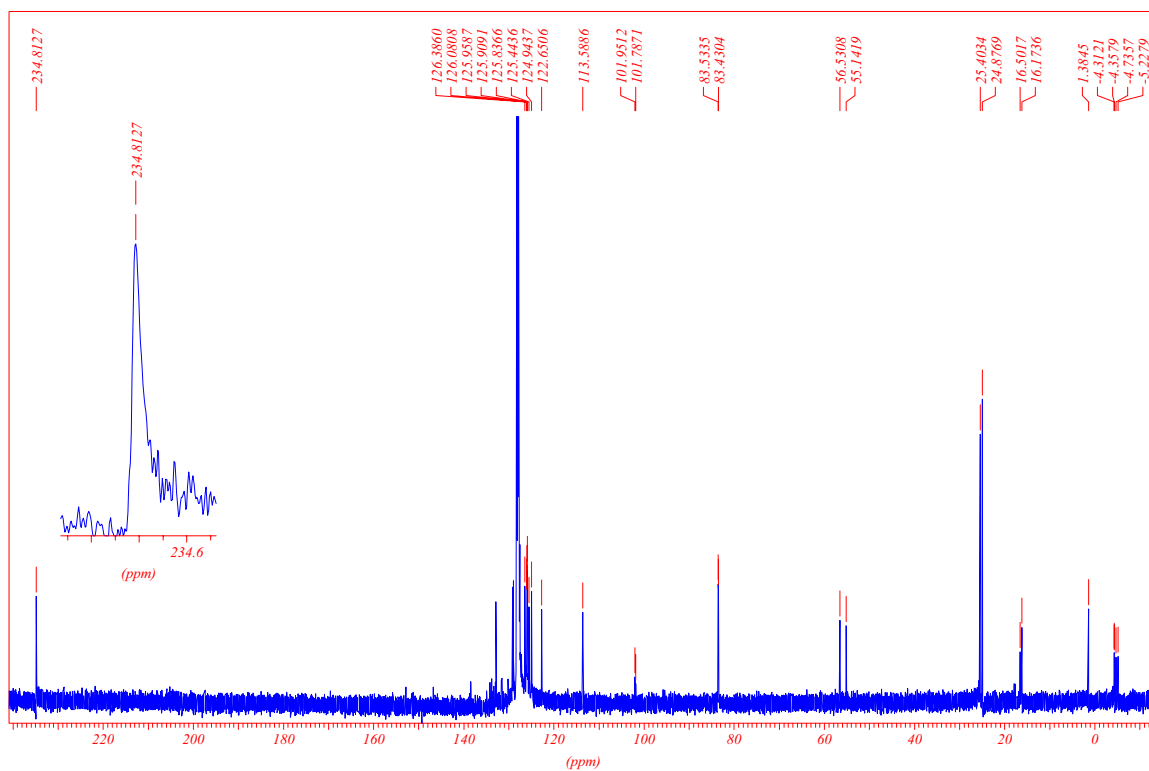
^1H -NMR-Spektrum

230399 B.Niethen C6D6 AN33TOM4F6 500MHz/QNP*DO120371



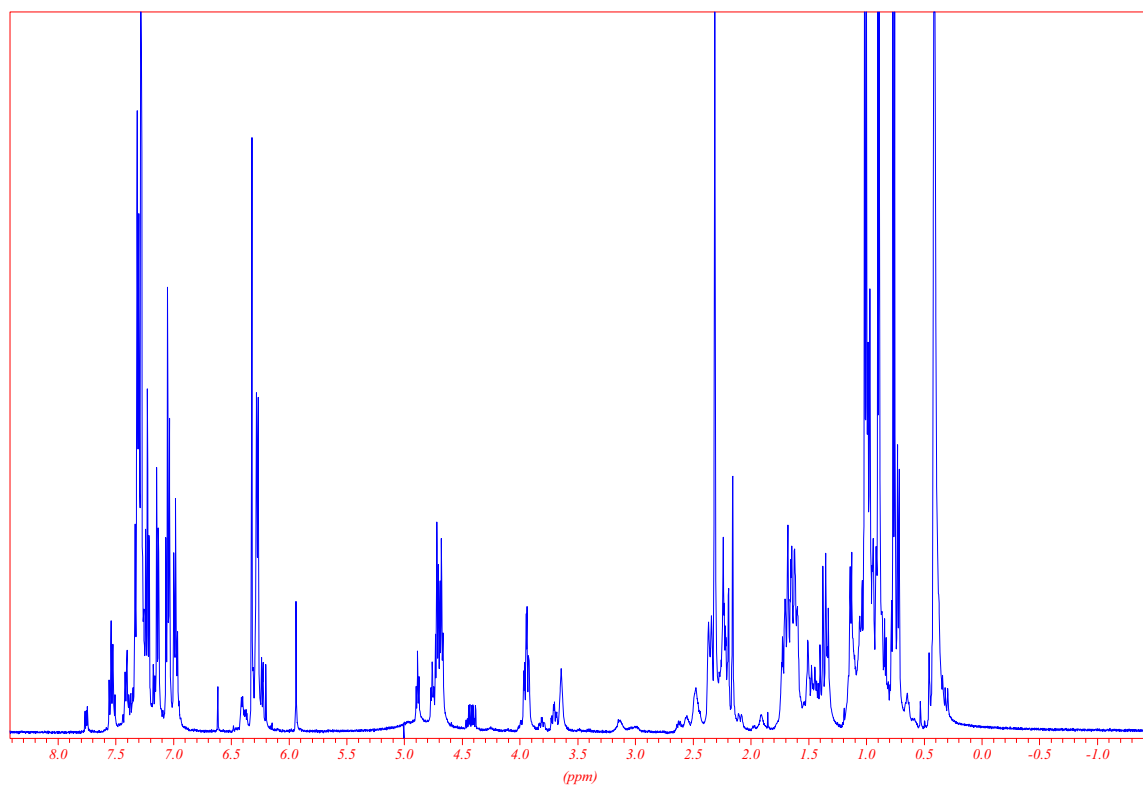
^{13}C -NMR-Spektrum

230399 B.Niethen C6D6 AN33TOM4F6 125MHz/QNP*DO120371

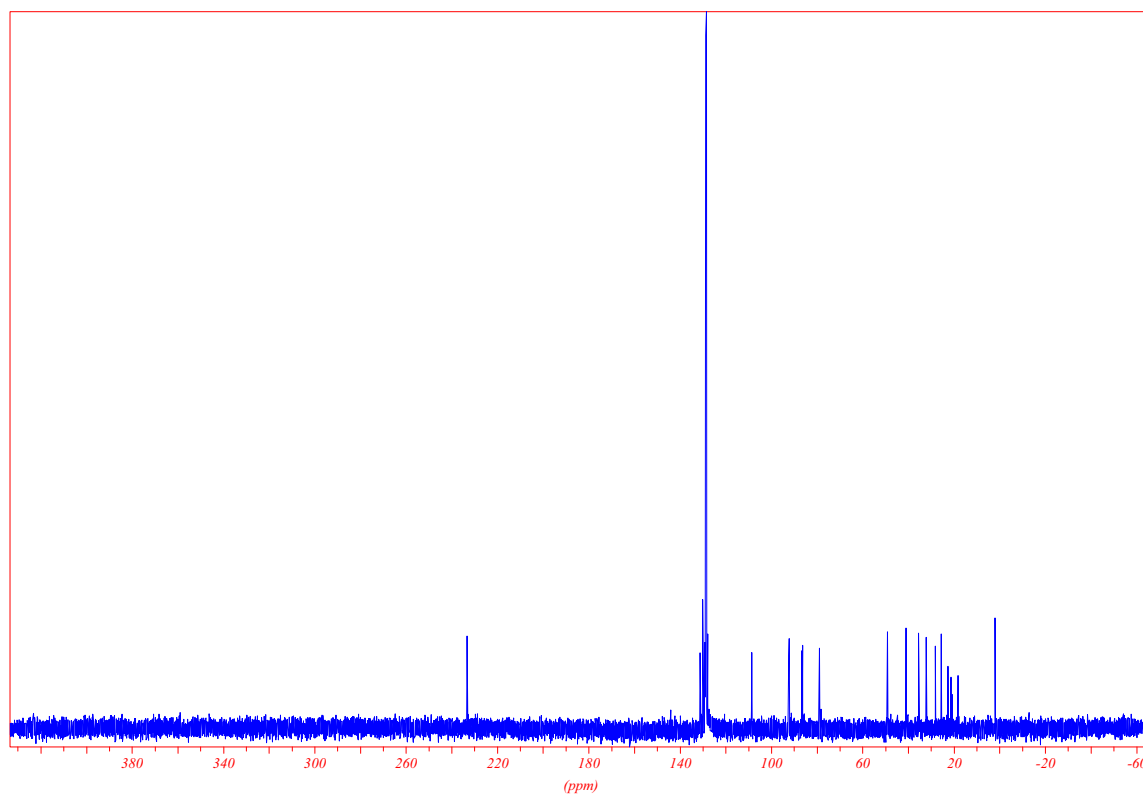


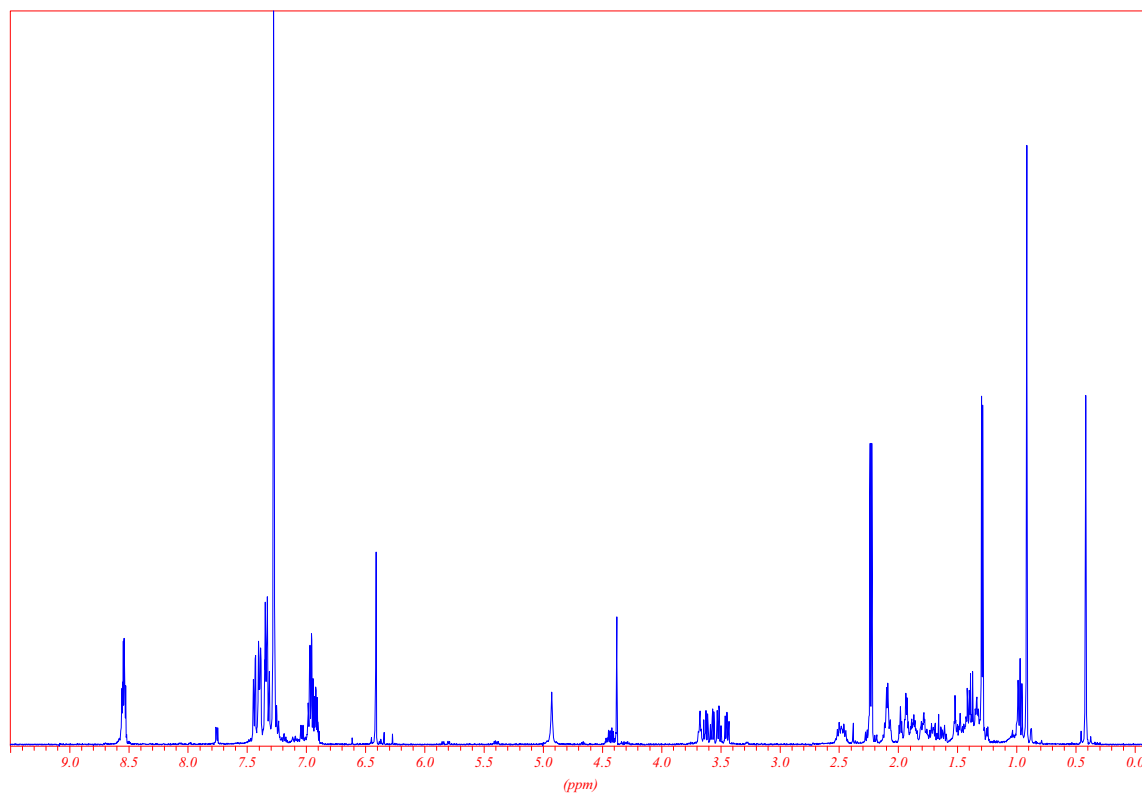
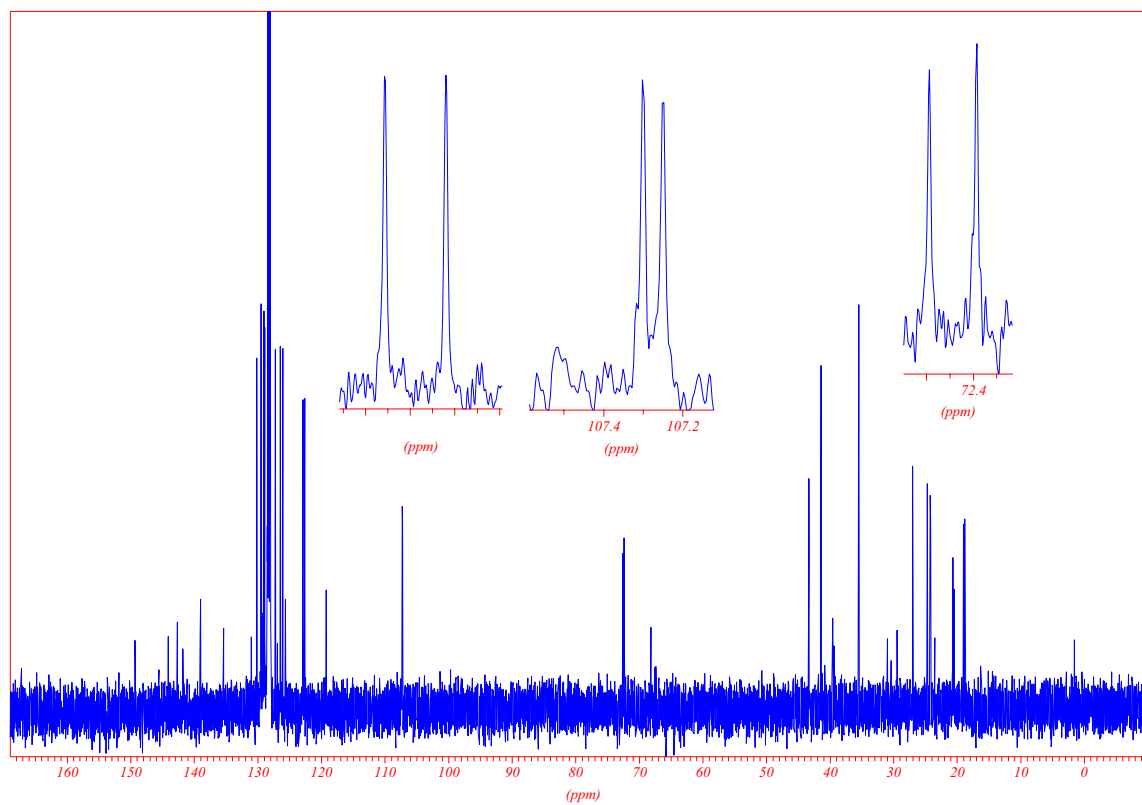
4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(1*R*, 2*S*, 5*R*)-(-)-menthyloxy-2-(6-methyl-2-phenylphenyl)naphthalen]chrom(0) 78

^1H -NMR-Spektrum



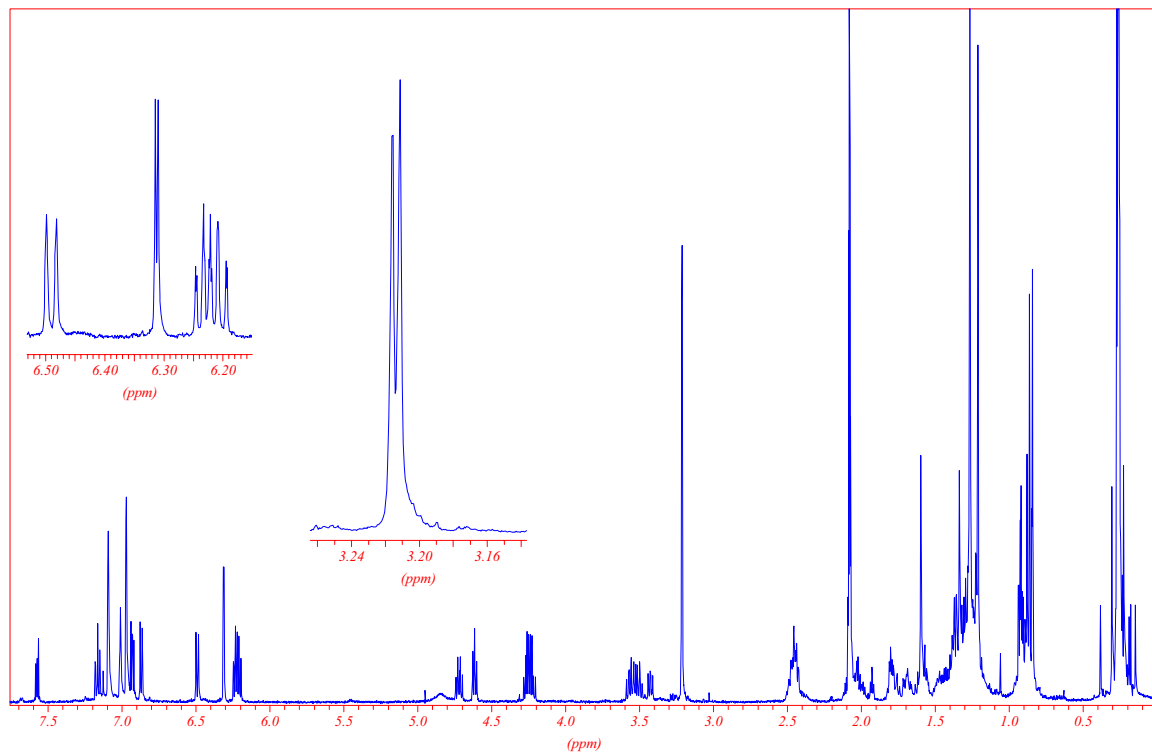
^{13}C -NMR-Spektrum



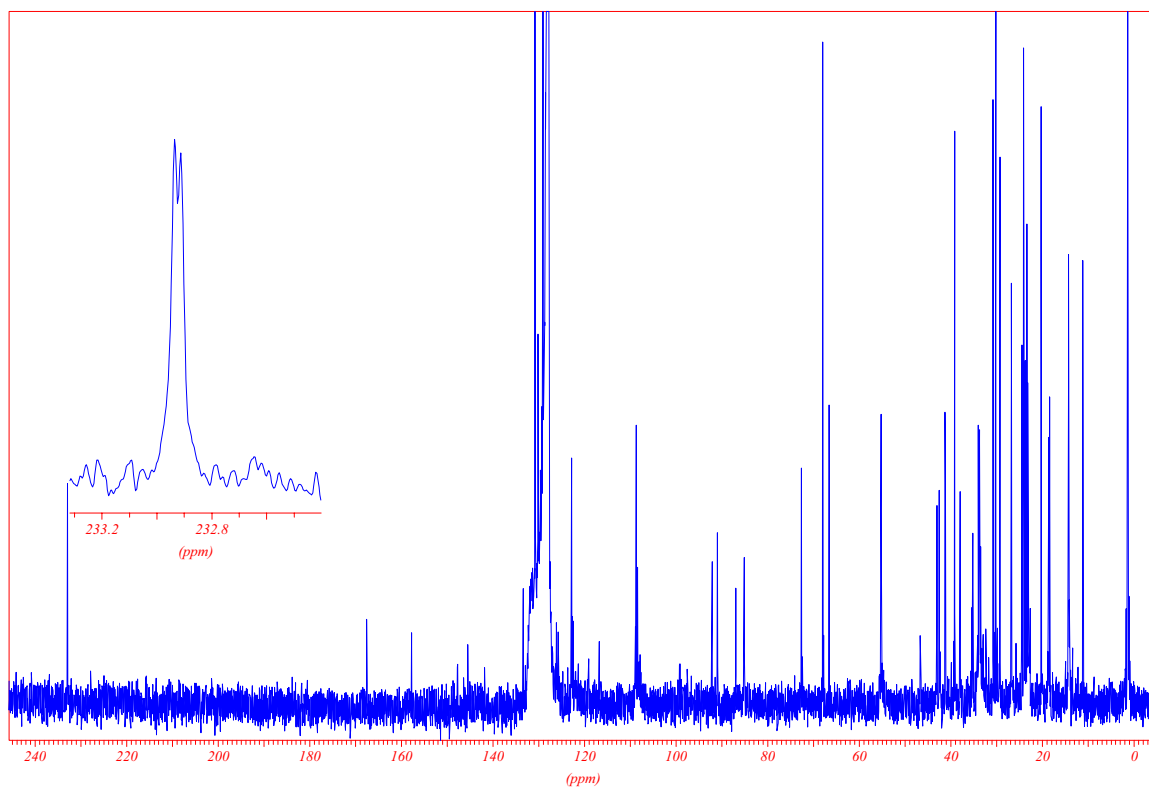
1-Hydroxy-4-(1*S*, 2*S*, 5*S*)-(-)-myrtanyloxy-2-(6-methyl-2-phenylphenyl)naphthalen 79**¹H-NMR-Spektrum****¹³C-NMR-Spektrum**

4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(1*S*,2*S*,5*S*)-(-)-myrtanyloxy-2-(6-*n*-butyl-2-methoxyphenyl)naphthalen]chrom(0) 81 **^1H -NMR-Spektrum**

151299 B.Niethen Toluol CS3S2S2 500MHz/TXI*DO500373

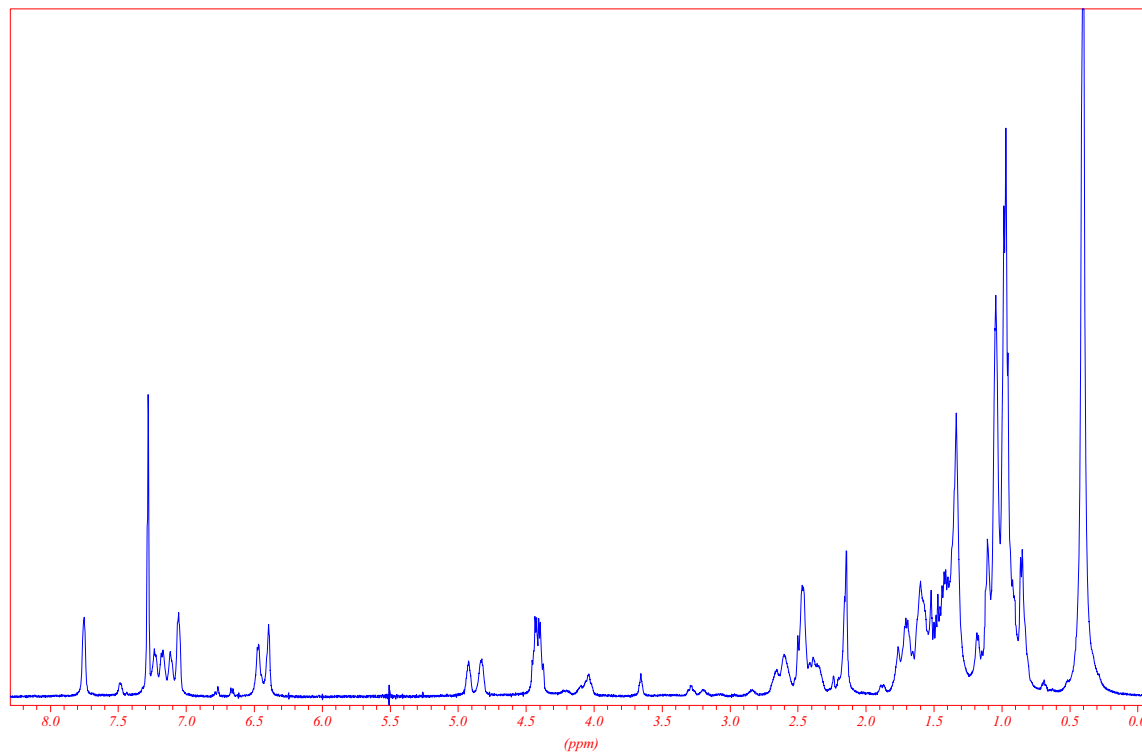
 **^{13}C -NMR-Spektrum**

101199 B.Niethen C6D6CS3S3 125MHz/QNP*DO450374

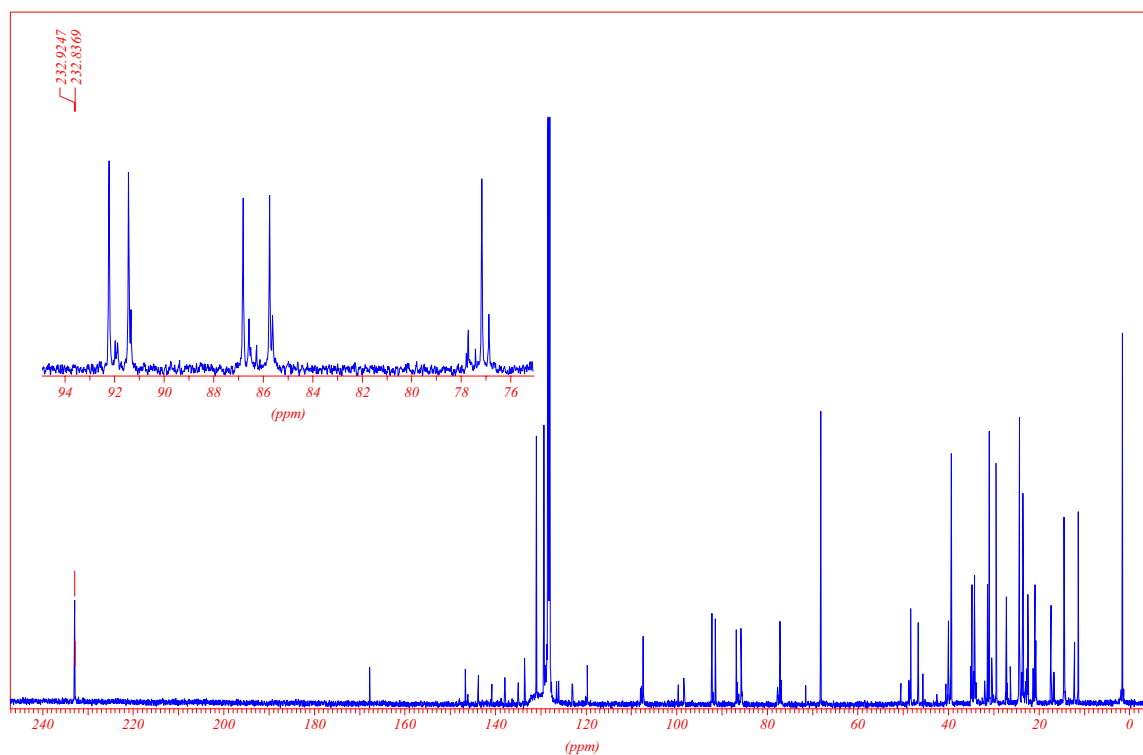


4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthyloxy-2-(2-*n*-butyl-6-methylphenyl)naphthalen]chrom(0) 82 **^1H -NMR-Spektrum**

101199 B.Niethen C6D6CS4S4 500MHz/QNP*DO450374

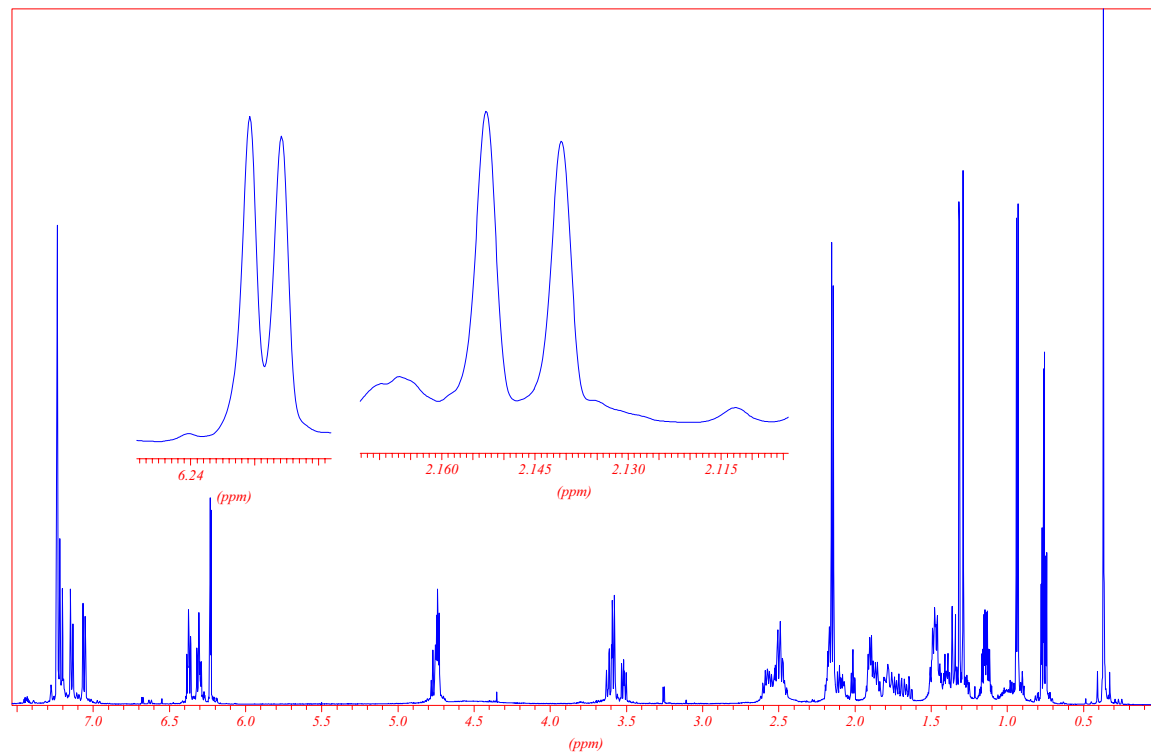
 **^{13}C -NMR-Spektrum**

101199 B.Niethen C6D6CS4S4 500MHz/QNP*DO450374

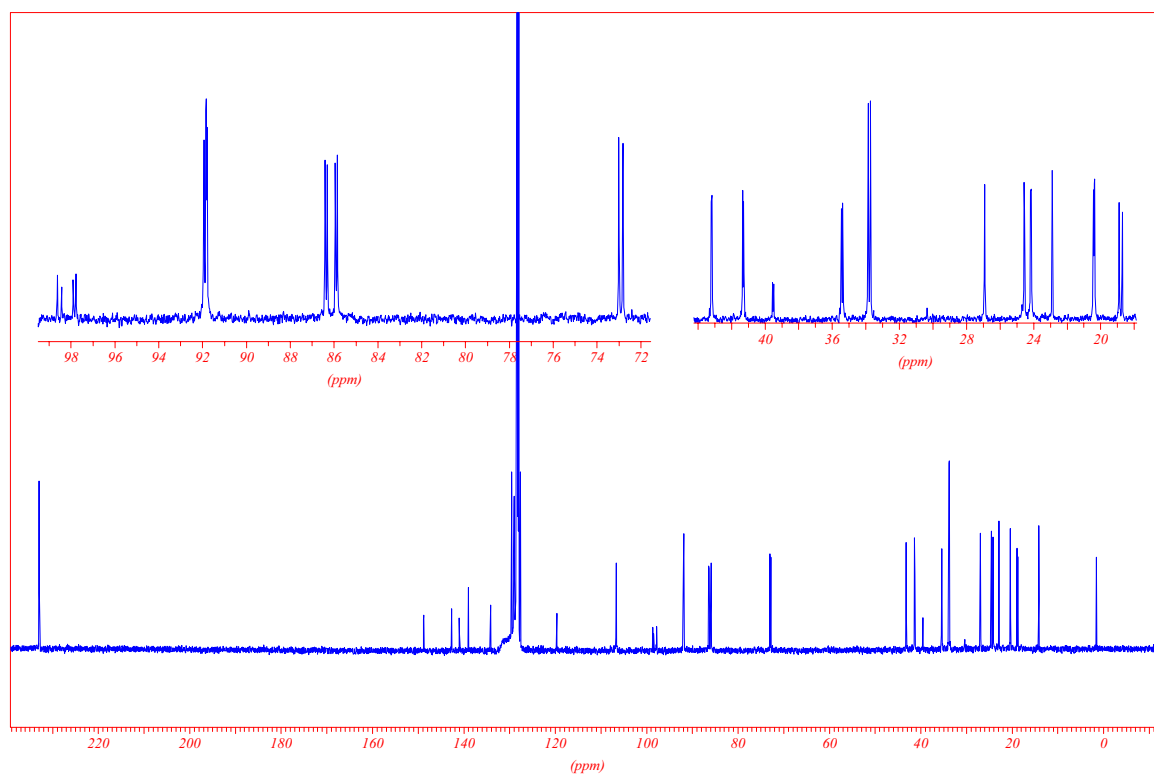


4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(1*S*,2*S*,5*S*)-(-)-myrtanyloxy-2-(2-*n*-butyl-6-methylphenyl)naphthalen]chrom(0) 83 **^1H -NMR-Spektrum**

210200 B.Niethen C6D6 An45S4T2 500MHz/QNP*DO080371

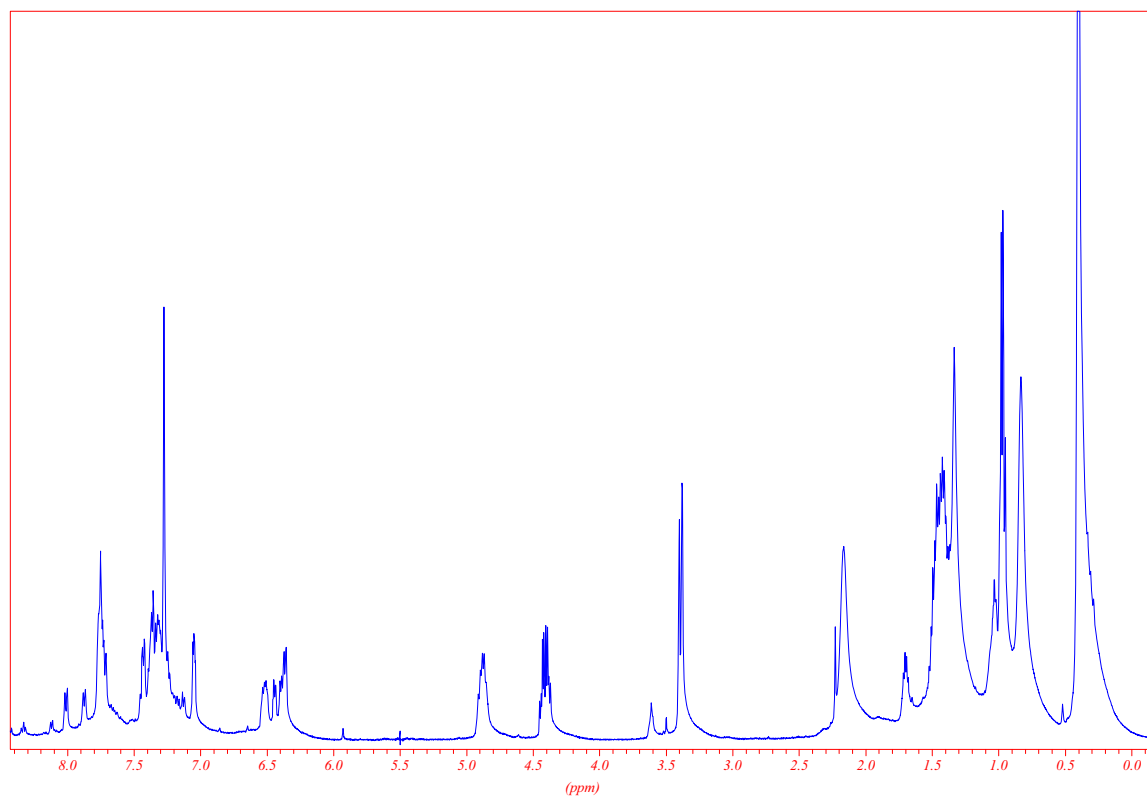
 **^{13}C -NMR-Spektrum**

210200 B.Niethen C6D6 An45S4T2 125MHz/QNP*DO080371

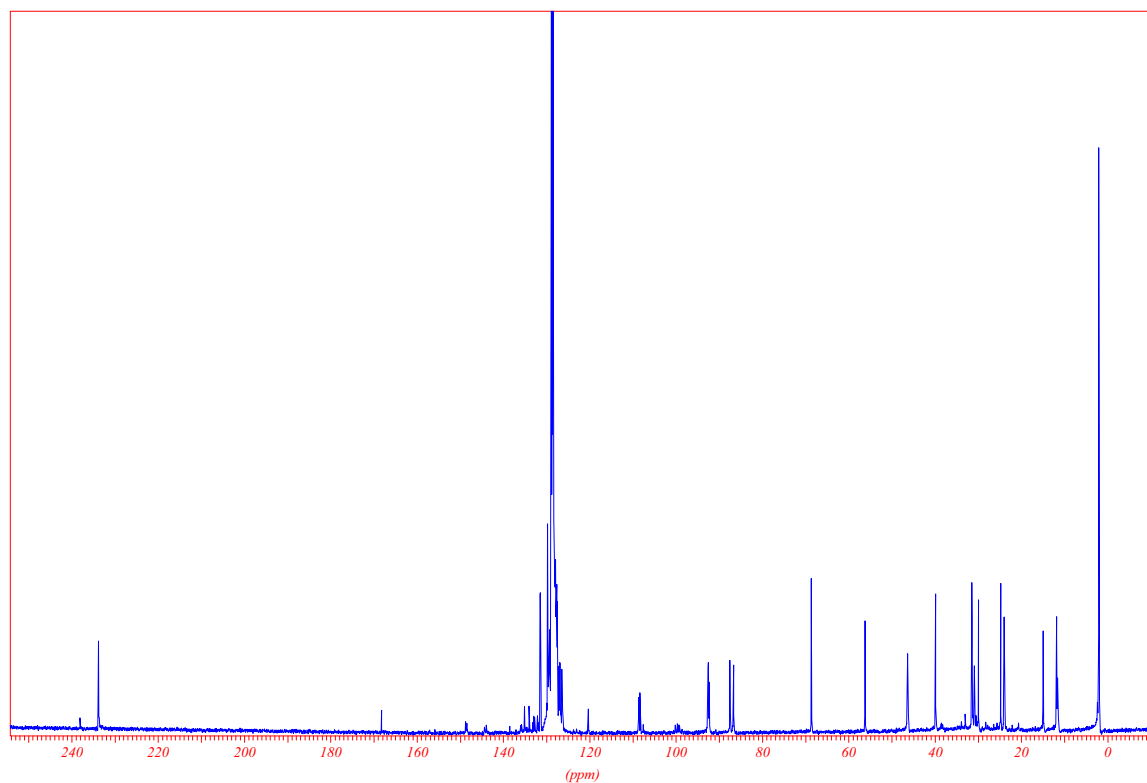


4a, 5, 6, 7, 8, 8a- η^6 -Tricarbonyl[1-Hydroxy-4-(1*R*,2*S*,5*R*)-menthoxy-2-(1-2-methoxyphenyl)naphthalen]chrom(0) 84

^1H -NMR-Spektrum



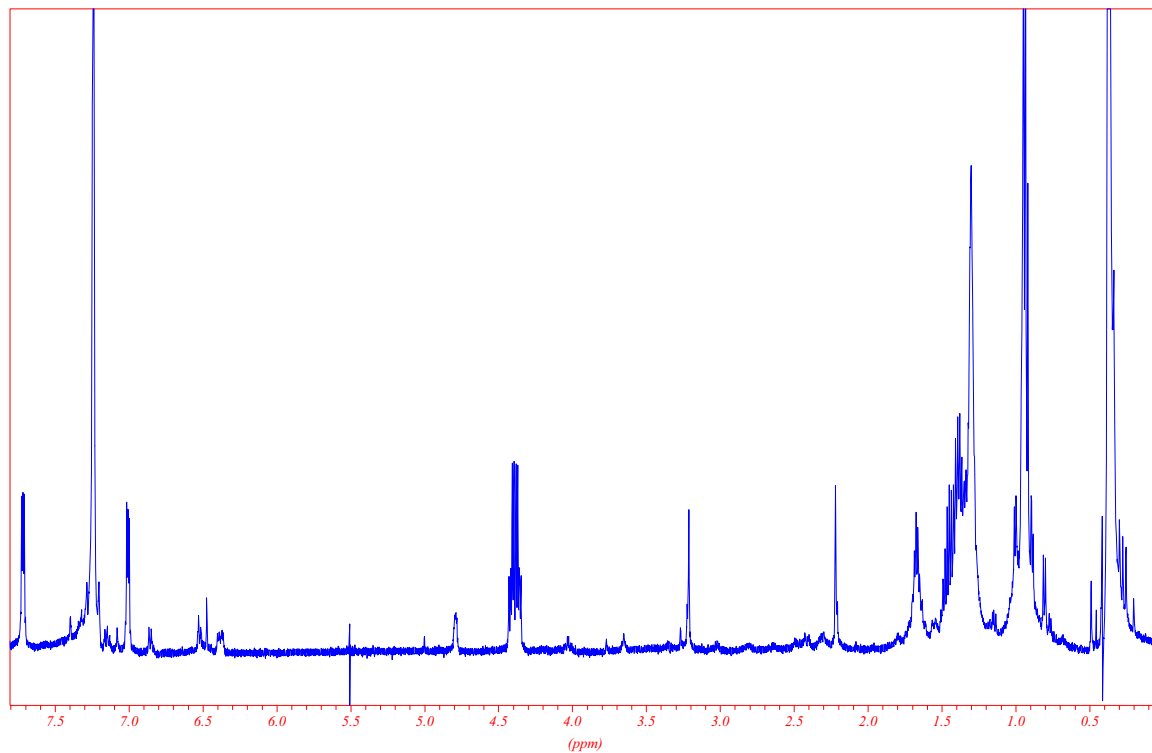
^{13}C -NMR-Spektrum



4a,5,6,7,8,8a- η^6 -Tricarbonyl[1-hydroxy-4-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthyloxy-2-(2-methoxy-6-methylphenyl)-3-(tri-*n*-butylstannyl)naphthalen]chrom(0) 86

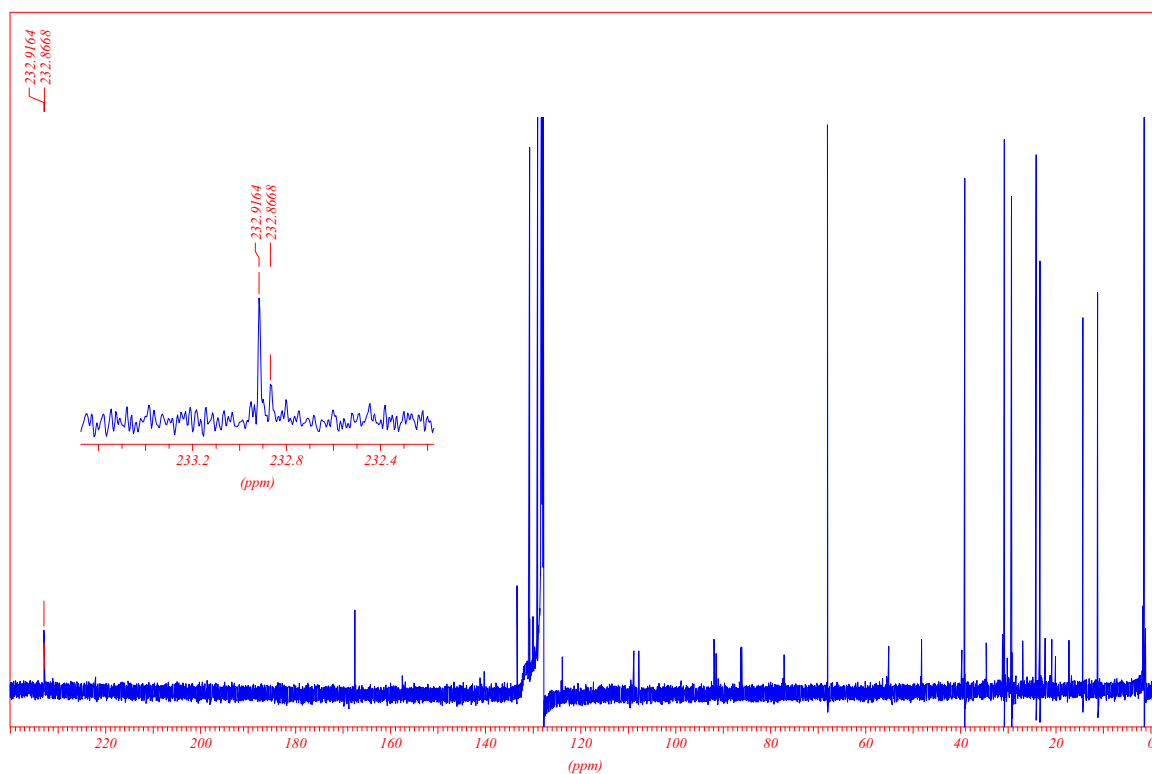
^1H -NMR-Spektrum

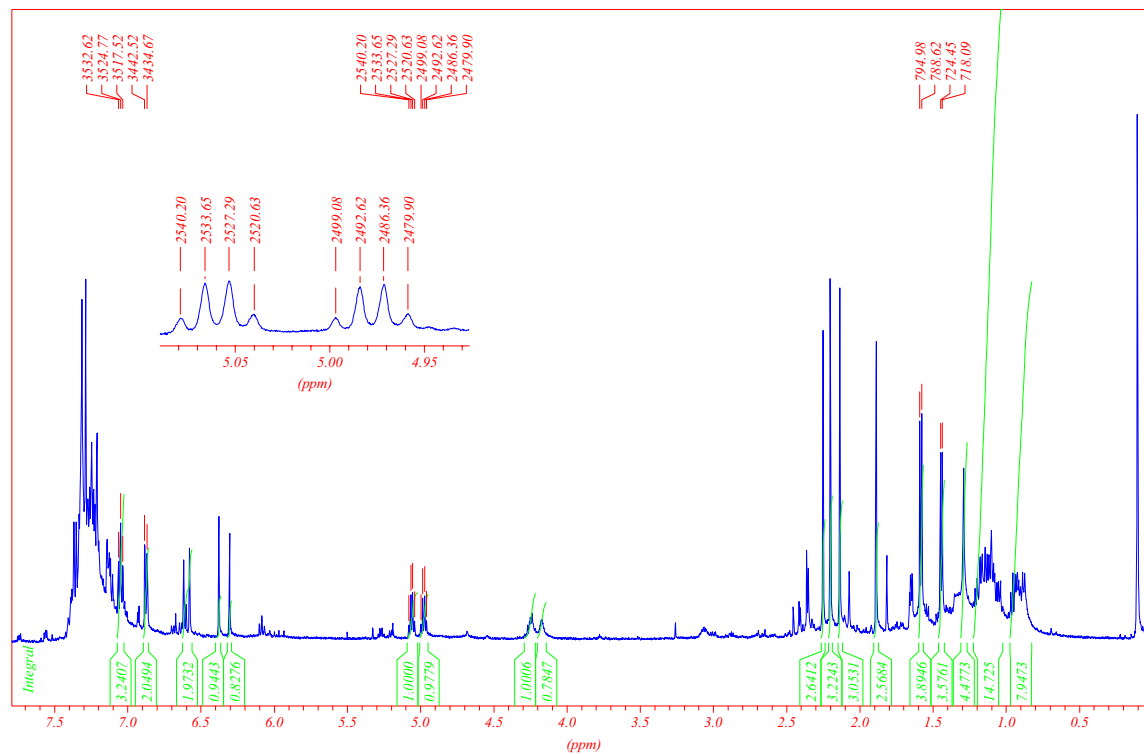
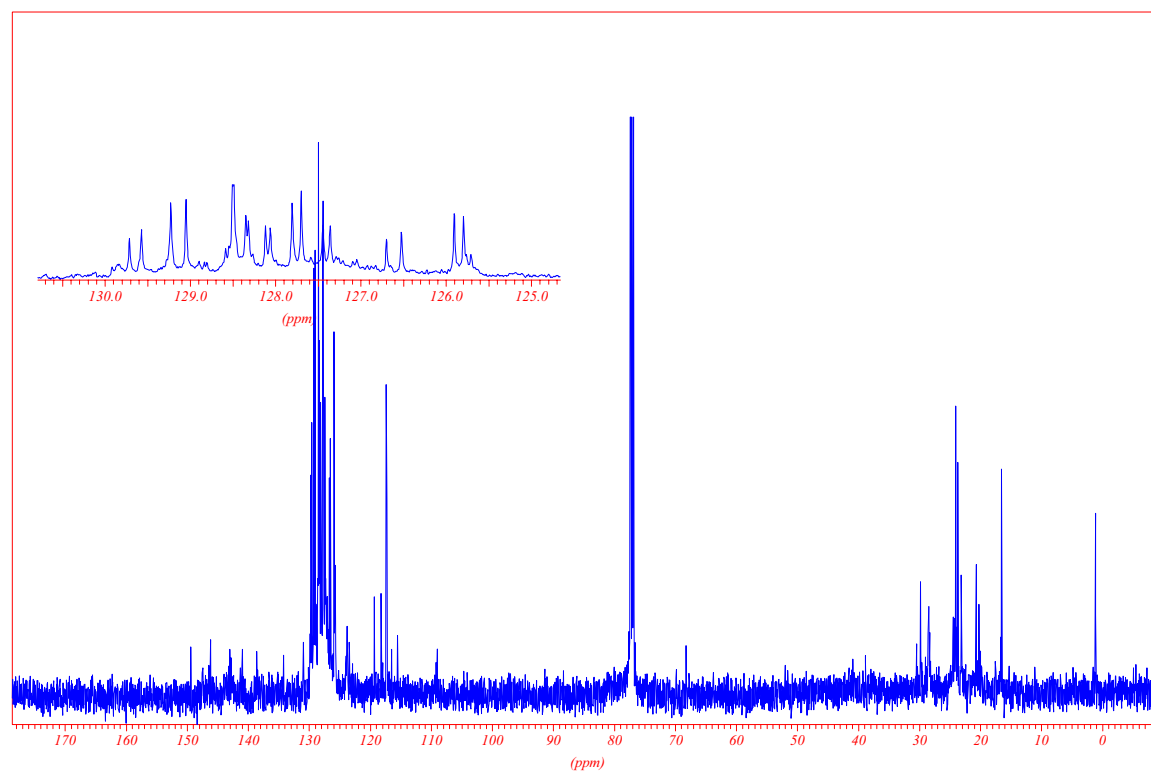
290200 B.Niethen C6D6 An47 500MHz/QNP*DO090371

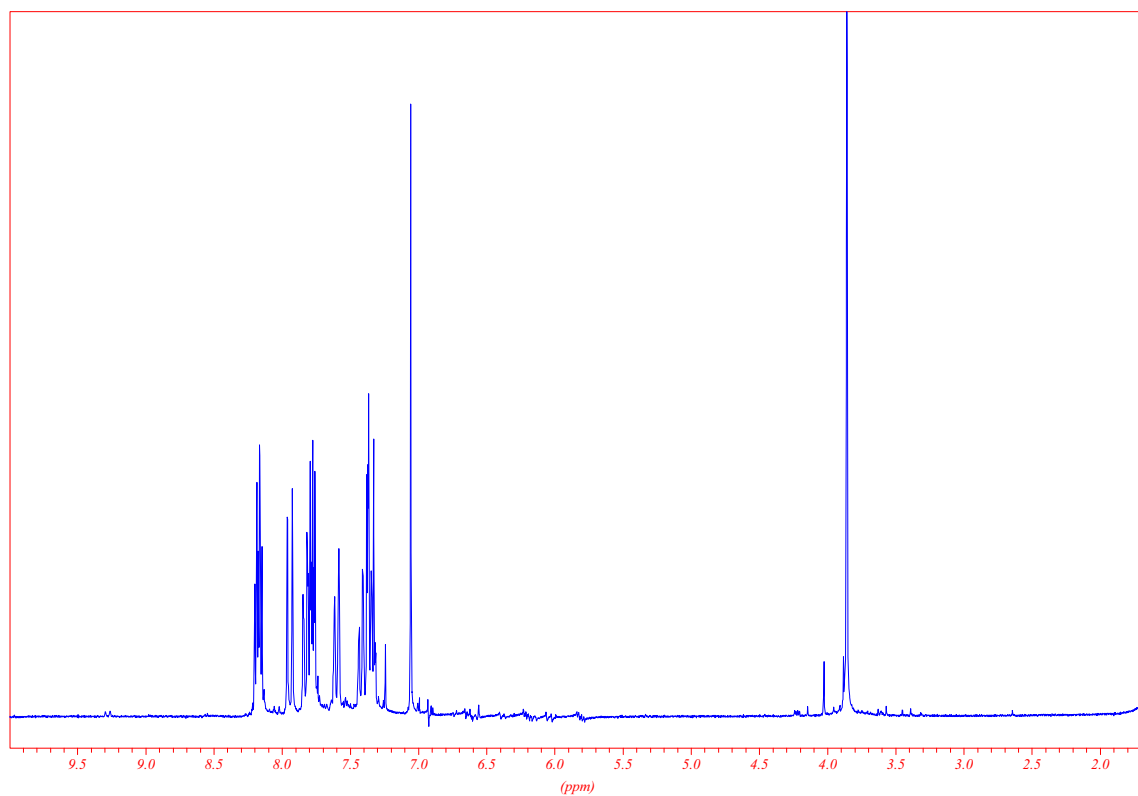
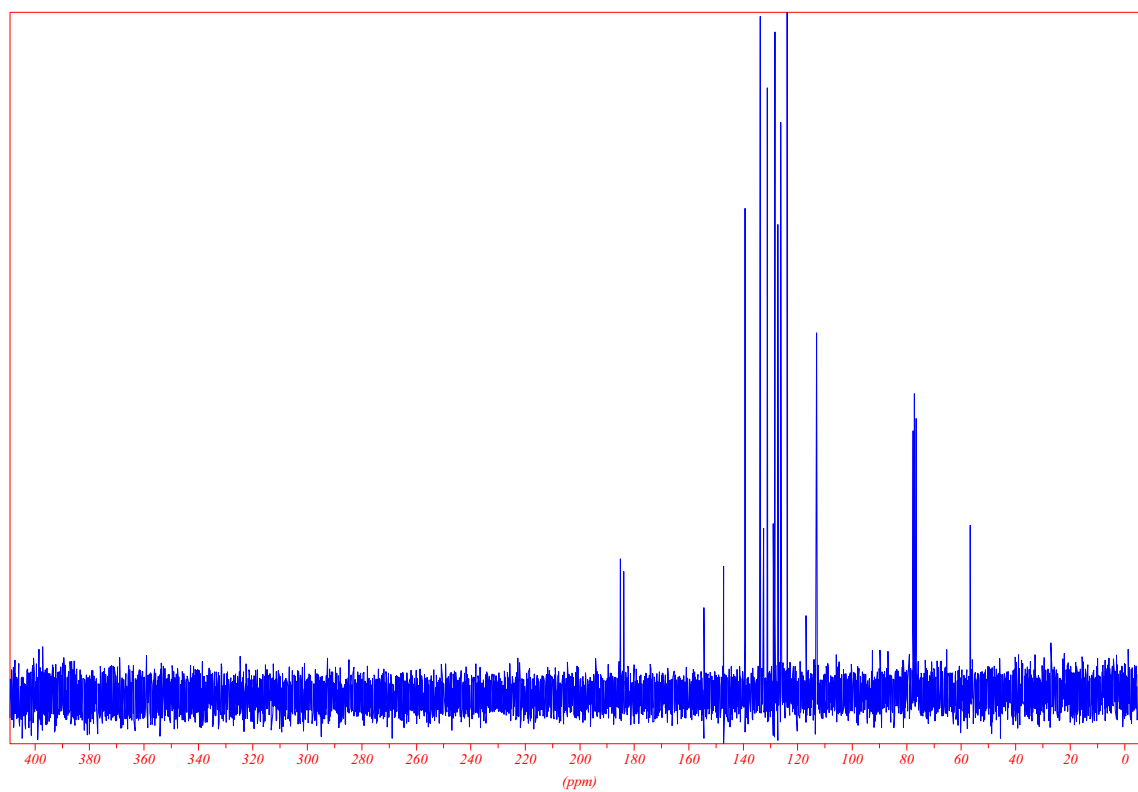


^{13}C -NMR-Spektrum

290200 B.Niethen C6D6 An47 125MHz/QNP*DO090371

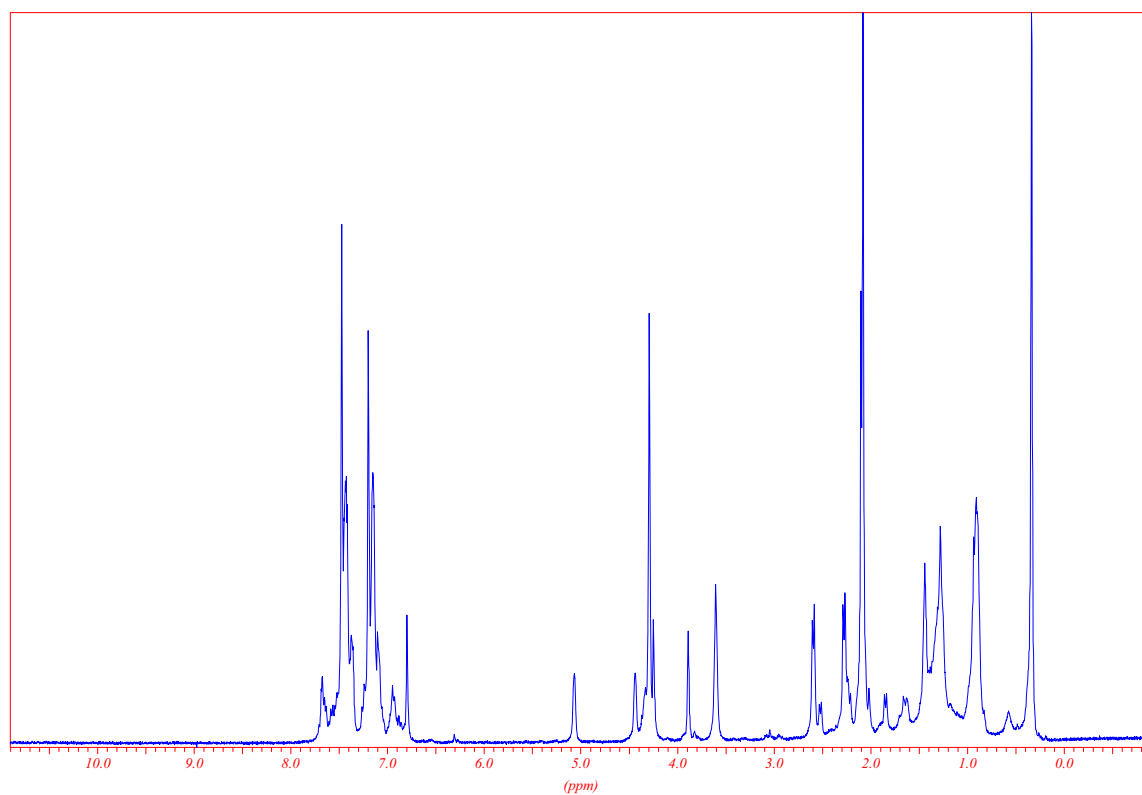


1-Hydroxy-4-[(*IR*)-1-phenylethoxy]-2-(6-methyl-2-phenylphenyl)-5-methylnaphthalen 87**¹H-NMR-Spektrum**311000 L.Broich CDCL₃ BN1(+) 500MHz-QNP*DO440224**¹³C-NMR-Spektrum**311000 L.Broich CDCL₃ BN1(+) 125MHz-QNP*DO440224 □□□□

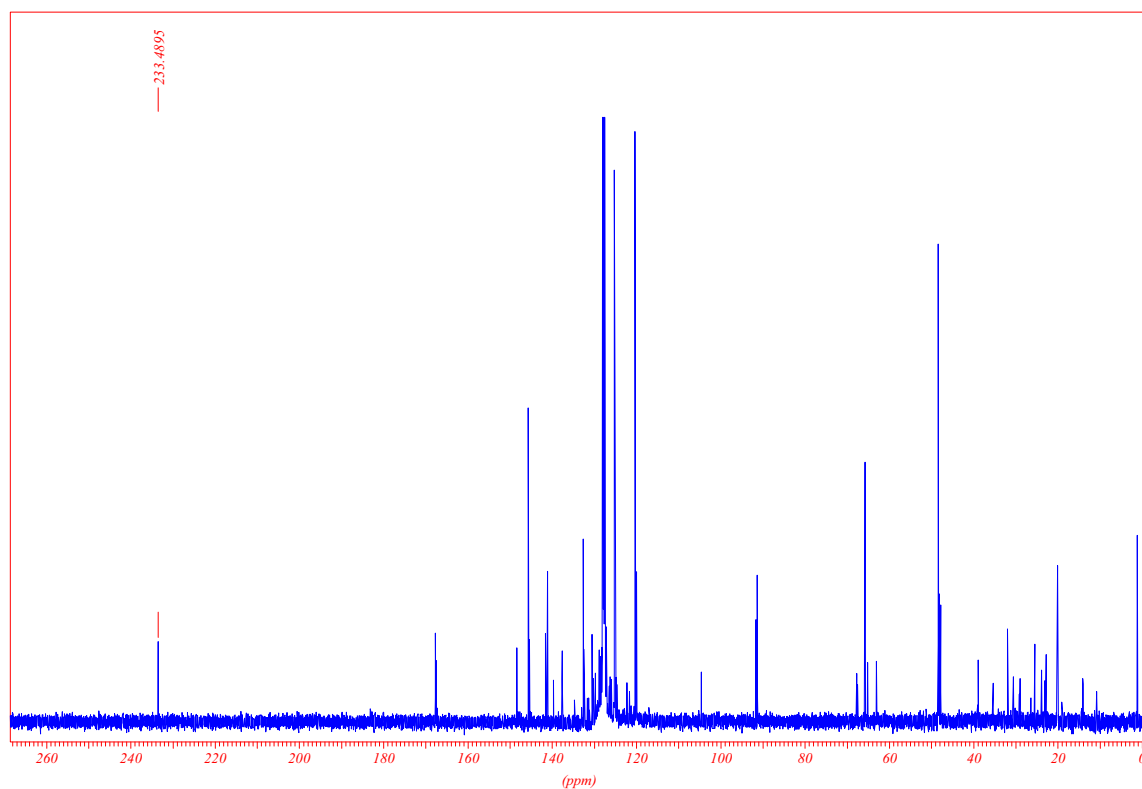
2-[1-2-Methoxynaphthyl]-1,4-naphthochinon 93 **^1H -NMR-Spektrum** **^{13}C -NMR-Spektrum**

4a,5,5a,17a,18,18a- η^6 -Tricarbonyl[-7,16-diacetoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen]chrom(0) 96

^1H -NMR-Spektrum

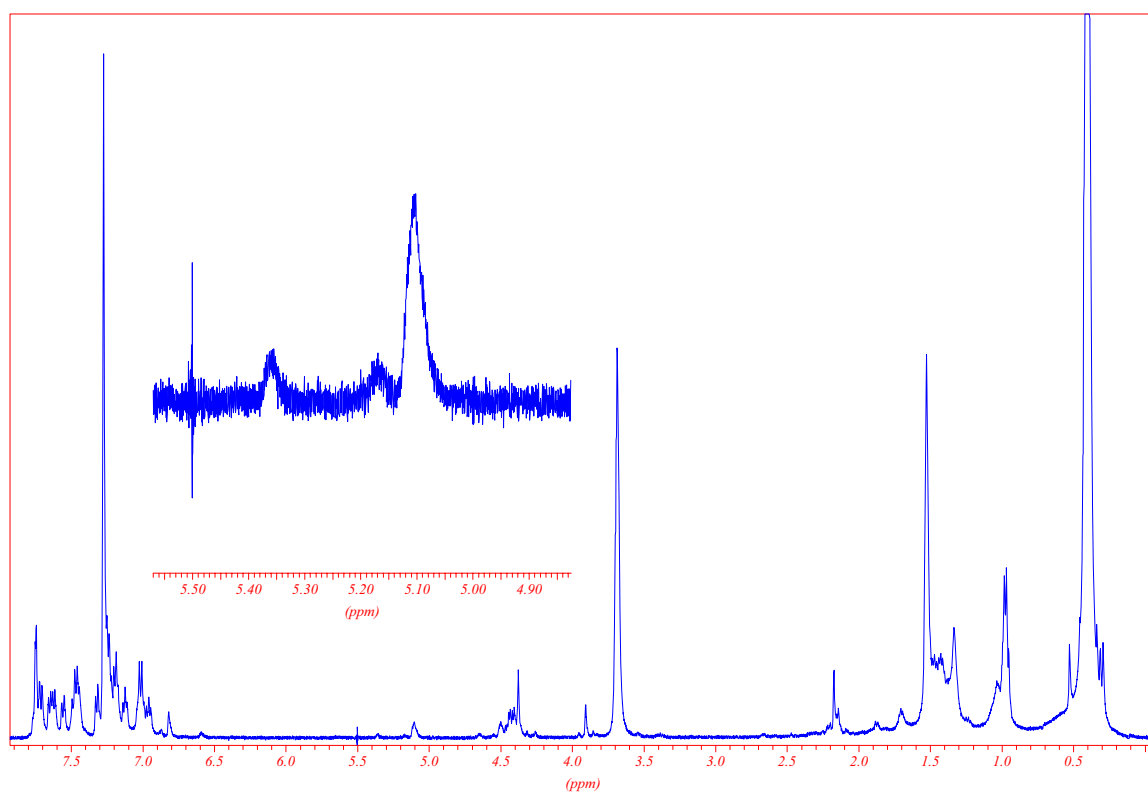


^{13}C -NMR-Spektrum

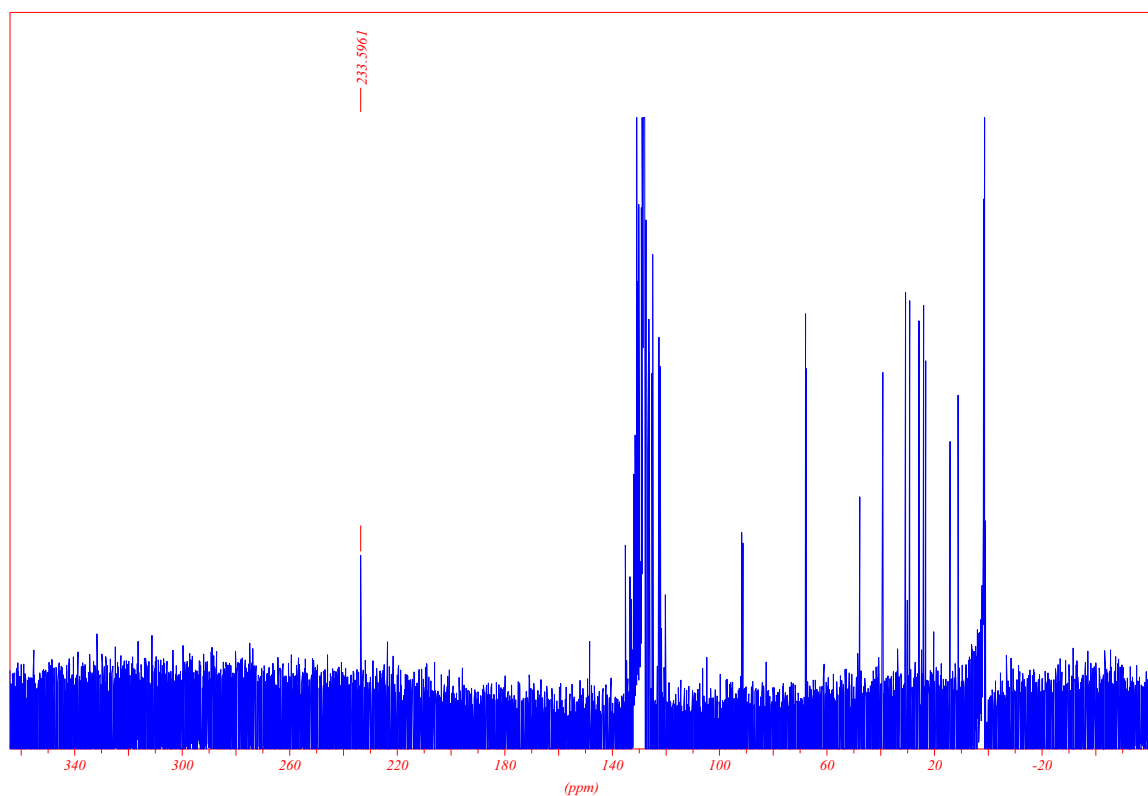


1,2,3,4,4a,18a,8a,9,9a,13a,14,14a-Bis- η^6 -tricarbonyl[-7,16-diacetoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17,8,15-dimethanoheptacen]chrom(0) 98

^1H -NMR-Spektrum



^{13}C -NMR-Spektrum



Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt zu haben. Es wurden keine anderen als die gegebenen Hilfsmittel verwendet sowie alle Zitate kenntlich gemacht.

Bonn, den 1. März. 2003

Bernd Niethen